

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

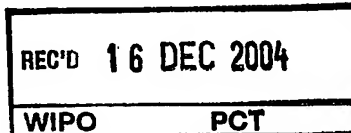
PCT/JP 2004/014373

26.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月17日  
Date of Application:



出願番号 特願2003-358551  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-358551]

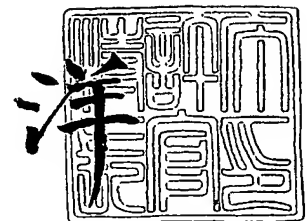
出願人 株式会社フジミインコーポレーテッド  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3109771

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PY20031893  
【提出日】 平成15年10月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09K 3/14 550  
H01L 21/304 622

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 松田 剛

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 平野 達彦

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 呉 俊輝

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 河村 篤紀

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 酒井 謙児

【特許出願人】  
【識別番号】 000236702  
【氏名又は名称】 株式会社 フジミインコーポレーテッド

【代理人】  
【識別番号】 100068755  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105957  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 002956  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0110535

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

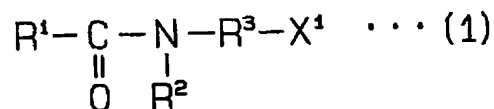
半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第 1 の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第 2 の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第 3 の研磨工程とを備え、

第 2 の研磨工程、又は第 1 及び第 2 の研磨工程に下記 (a) ~ (f) の各成分を含有する第 1 研磨用組成物を用いるとともに、第 3 の研磨工程に下記 (g) ~ (k) の各成分を含有する第 2 研磨用組成物を用いる研磨方法。

(第 1 研磨用組成物)

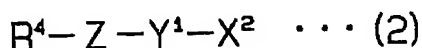
(a) : 下記一般式 (1) ~ (7) のいずれか一つで示される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含む界面活性剤

【化 1】

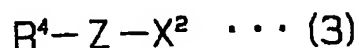


(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数が 8 ~ 16 のアルキル基を示し、 $\text{R}^2$ は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数が 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ 及び $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示し、 $\text{X}^1$ はカルボキシル基又はスルホン基を示す。ここで、1 及び m の合計は 1 ~ 8 の整数である。)

【化 2】



【化 3】

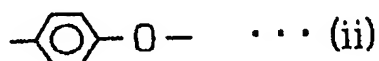


(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数が 8 ~ 16 のアルキル基を示し、Z は下記式 (i) 又は (ii) で示される官能基を示し、 $\text{Y}^1$ は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 及び $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p-$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示し、 $\text{X}^2$ はリン酸基又はスルホン基を示す。ここで、n 及び p の合計は 1 ~ 6 の整数である。)

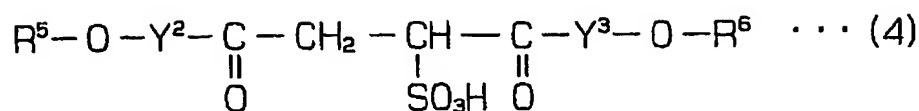
【化 4】



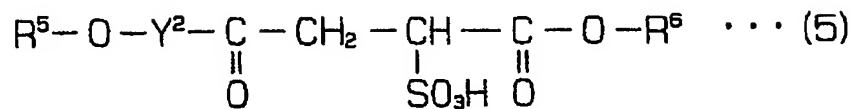
【化 5】



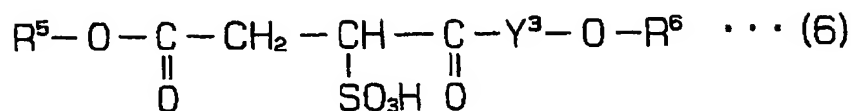
【化6】



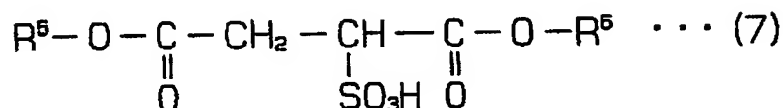
【化7】



【化8】



【化9】



(式中、 $R^5$  及び  $R^6$  はそれぞれ水素原子、ヒドロキシル基又は炭素数が 8～16 のアルキル基を示し、 $Y^2$  及び  $Y^3$  はそれぞれ  $-(CH_2CH_2O)_q-$  及び  $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$  から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示す。ここで、 $q$  及び  $r$  の合計は 1～6 の整数である。)

(b) : 酸化ケイ素

(c) : カルボン酸

(d) : 防食剤

(e) : 酸化剤

(f) : 水

(第2研磨用組成物)

(g) : コロイダルシリカ

(h) : 酸

(i) : 防食剤

(j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール

(k) : 水

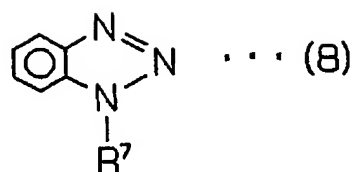
【請求項2】

前記成分 (c) が  $\alpha$ -アミノ酸である請求項1に記載の研磨方法。

【請求項3】

前記成分 (d) が下記一般式 (8) で示されるベンゾトリアゾール誘導体である請求項1又は2に記載の研磨方法。

【化10】



(式中、 $R^7$ はカルボキシ基を含有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを含有するアルキル基、ヒドロキシ基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

【請求項4】

半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程とを備え、

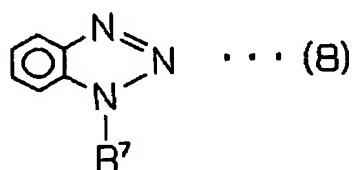
第2の研磨工程、又は第1及び第2の研磨工程に下記(A)～(F)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第3の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いる研磨方法。

(第1研磨用組成物)

(A) :  $\alpha$ -アミノ酸

(B) : 下記一般式(8)で示されるベンゾトリアゾール誘導体

【化11】



(式中、 $R^7$ はカルボキシ基を含有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを含有するアルキル基、ヒドロキシ基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

(C) : 酸化ケイ素

(D) : 界面活性剤

(E) : 酸化剤

(F) : 水

(第2研磨用組成物)

(g) : コロイダルシリカ

(h) : 酸

(i) : 防食剤

(j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール

(k) : 水

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の配線構造を形成するための研磨方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータに使用される ULSI 等の高集積化及び高速化に伴い、半導体装置のデザインルールは微細化が進んでいる。よって、半導体装置の配線構造の微細化による配線抵抗の増大に対処するために、銅を含有する金属材料を配線材料として使用することが検討されている。

【0003】

銅を含有する金属材料を配線材料として使用する場合、異方性エッチングによる配線構造の形成は金属材料の性質上難しい。このため、配線構造は CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法を用いた方法等によって形成される。CMP 法を用いた配線構造の形成方法では、タンタルや窒化タンタル等のタンタル含有化合物により形成されているバリア膜を、表面に配線溝が凹設された絶縁膜上に成膜する。次いで、銅を含有する金属材料により形成されている導体膜を、少なくとも配線溝内が完全に埋まるようにバリア膜上に成膜する。そして、導体膜及びバリア膜を研磨し、配線溝内に配線部を形成する。

【0004】

従来の研磨方法では、第 1 の研磨工程で導体膜の一部を研磨する。次いで、第 2 の研磨工程で、配線溝以外の箇所のバリア膜が露出するまで導体膜を研磨する。続いて、第 3 の研磨工程で、配線溝以外の箇所の絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する。導体膜の研磨に用いられる研磨用組成物は、二酸化ケイ素等の研磨材、 $\alpha$ -アラニン、過酸化水素及び水を含有している（例えば特許文献 1 参照。）。また、アルミナ等の研磨材、過酢酸等の酸化剤、クエン酸等の錯生成剤及びイミダゾール等の膜生成剤を含有しているものもある（例えば特許文献 2 参照。）。これら研磨用組成物は、研磨材により被研磨面を機械的に研磨するとともに、 $\alpha$ -アラニンや錯生成剤等により銅を含有する金属材料に対する研磨を促進する。

【0005】

一方、バリア膜の研磨に用いられる研磨用組成物は、研磨材、酸化剤、還元剤及び水を含有している（例えば特許文献 3 参照）。この研磨用組成物は、酸化剤及び還元剤によりバリア膜に対する研磨を促進する。また、トリアゾール誘導体を含有し、導体膜の腐食を抑制するものもある（例えば特許文献 4 参照）。さらに、研磨材として一次粒子径が 20 nm 以下のシリカを含有し、導体膜及びバリア膜に対する研磨力を高めたものもある（例えば特許文献 5 参照）。

【特許文献 1】 特開 2000-160141 号公報

【特許文献 2】 特開平 11-21546 号公報

【特許文献 3】 特開 2000-160139 号公報

【特許文献 4】 特開 2001-89747 号公報

【特許文献 5】 特開 2001-247853 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、従来の研磨方法は、第 2 の研磨工程で導体膜を過剰に研磨する。このため、第 2 の研磨工程後の被研磨面には、配線溝に対応する箇所の導体膜の表面がバリア膜の表面に比べて内方へ後退する現象、即ちディッシングが発生する。さらに、従来の研磨方法は、第 3 の研磨工程で配線溝が密に形成されている領域内の絶縁膜を研磨する。このため、第 3 の研磨工程後の被研磨面には、配線溝が密に形成されている領域の表面が他の領域の絶縁膜表面に比べて内方へ後退する現象、即ちエロージョンが発生する。加えて、導体

膜が過剰に研磨されてディッシングが発生する。そして、これらエロージョン及びディッシングにより研磨加工後の半導体基板表面に段差が生じるという問題があった。

【0007】

本発明は、このような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる研磨方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

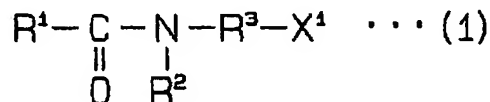
前記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の研磨方法は、半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程とを備え、第2の研磨工程、又は第1及び第2の研磨工程に下記(a)～(f)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第3の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いるものである。

(第1研磨用組成物)

(a)：下記一般式(1)～(7)のいずれか一つで示される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含む界面活性剤

【0009】

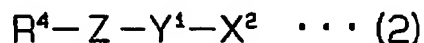
【化1】



(式中、 $R^1$ は炭素数が8～16のアルキル基を示し、 $R^2$ は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $R^3$ は炭素数が1～8のアルキレン基、 $-(CH_2CH_2O)_1-$ 及び $-(CH_2CH(CH_3)O)_m-$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示し、 $X^1$ はカルボキシル基又はスルホン基を示す。ここで、1及びmの合計は1～8の整数である。)

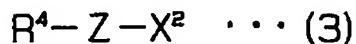
【0010】

【化2】



【0011】

【化3】



(式中、 $R^4$ は炭素数が8～16のアルキル基を示し、Zは下記式(i)又は(ii)で示される官能基を示し、 $Y^1$ は $-(CH_2CH_2O)_n-$ 及び $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示し、 $X^2$ はリン酸基又はスルホン基を示す。ここで、n及びpの合計は1～6の整数である。)

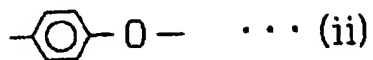
【0012】

【化4】



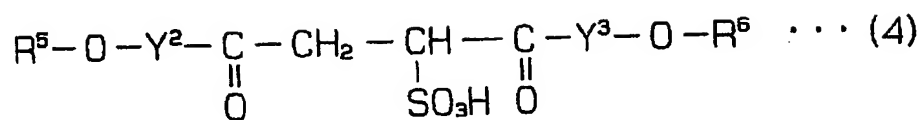
【0013】

【化5】



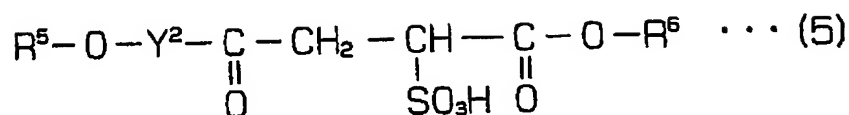
【0014】

【化6】



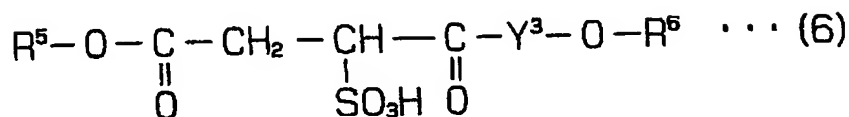
【0015】

【化7】



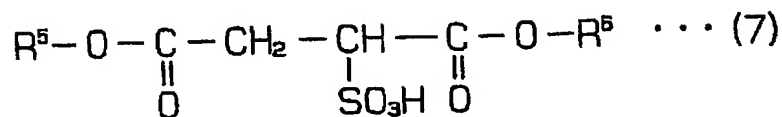
【0016】

【化8】



【0017】

【化9】



(式中、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ はそれぞれ水素原子、ヒドロキシル基又は炭素数が8～16のアルキル基を示し、 $\text{Y}^2$ 及び $\text{Y}^3$ はそれぞれ $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{---}$ 及び $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_r\text{---}$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示す。ここで、 $q$ 及び $r$ の合計は1～6の整数である。)

(b) : 酸化ケイ素

(c) : カルボン酸

(d) : 防食剤

- (e) : 酸化剤  
 (f) : 水  
 (第2研磨用組成物)  
 (g) : コロイダルシリカ  
 (h) : 酸  
 (i) : 防食剤  
 (j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール  
 (k) : 水

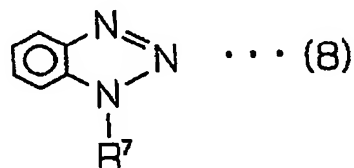
請求項2に記載の発明の研磨方法は、請求項1に記載の発明において、前記成分(c)が $\alpha$ -アミノ酸である。

【0018】

請求項3に記載の発明の研磨方法は、請求項1又は2に記載の発明において、前記成分(d)が下記一般式(8)で示されるベンゾトリアゾール誘導体である。

【0019】

【化10】



(式中、 $R^7$ はカルボキシル基を含有するアルキル基、ヒドロキシル基と3級アミノ基とを含有するアルキル基、ヒドロキシル基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

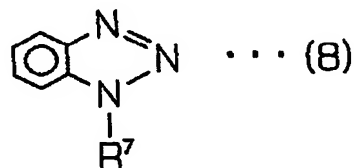
請求項4に記載の発明の研磨方法は、半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程とを備え、第2の研磨工程、又は第1及び第2の研磨工程に下記(A)～(F)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第3の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いるものである。

(第1研磨用組成物)

- (A) :  $\alpha$ -アミノ酸  
 (B) : 下記一般式(8)で示されるベンゾトリアゾール誘導体

【0020】

【化11】



(式中、 $R^7$ はカルボキシル基を含有するアルキル基、ヒドロキシル基と3級アミノ基とを含有するアルキル基、ヒドロキシル基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

- (C) : 酸化ケイ素  
 (D) : 界面活性剤  
 (E) : 酸化剤  
 (F) : 水  
 (第2研磨用組成物)  
 (g) : コロイダルシリカ  
 (h) : 酸  
 (i) : 防食剤

(j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール

(k) : 水

【発明の効果】

【0021】

本発明の研磨方法によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態について詳細に説明する。

図1(a)に示すように、半導体装置を構成する半導体基板11上の絶縁膜12表面には、回路設計に基づく所定のパターンの配線溝13が公知のリソグラフィ技術やパターンエッチング技術等により形成されている。絶縁膜12としてはTEOS(テトラエトキシシラン)を用いたCVD(Chemical Vapor Deposition)法等の方法によって形成されるSiO<sub>2</sub>膜の他、SiOF膜、SiOC膜等が挙げられる。

【0023】

絶縁膜12上には、所定の厚みのバリア膜14がスパッタリング法等により成膜されている。このバリア膜14は、タンタルや窒化タンタル等のタンタル含有化合物により形成されている。バリア膜14表面の配線溝13に対応する箇所は凹状に形成されている。バリア膜14上には、少なくとも配線溝13内が完全に埋まるように導体膜15が成膜されている。この導体膜15は、銅、銅-アルミニウム合金、銅-チタン合金等の銅を含有する金属材料(以下、銅含有金属という。)により形成されている。導体膜15表面の配線溝13に対応する箇所には、一般に初期段差と呼ばれる配線溝13由来の初期凹溝16が形成されている。

【0024】

半導体装置の配線構造は、前記半導体基板11がCMP法によって研磨されることにより形成されている。具体的には、図1(b)に示すように、第1の研磨工程で導体膜15が研磨される。この第1の研磨工程による導体膜15の研磨は、バリア膜14が露出する前に終了される。第1の研磨工程後、図1(c)に示すように、第2の研磨工程で配線溝13以外の箇所のバリア膜14が露出するまで導体膜15が研磨される。続いて、図1(d)に示すように、第3の研磨工程で配線溝13以外の箇所の絶縁膜12が露出するまでバリア膜14が研磨されることにより、配線溝13内に配線部17が形成される。

【0025】

第1の研磨工程に用いられる研磨用組成物は導体膜15を高研磨効率で研磨するように構成され、例えば酸化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種、グリシン及びα-アラニンから選ばれる少なくとも一種、過酸化水素並びに水を含有している。

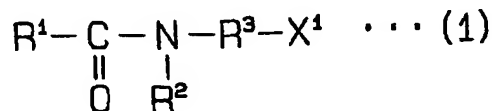
【0026】

第2の研磨工程に用いられる第1研磨用組成物には、(a)界面活性剤、(b)酸化ケイ素、(c)カルボン酸、(d)防食剤、(e)酸化剤及び(f)水が含有されている。

成分(a)の界面活性剤は、(a1)下記一般式(1)~(7)のいずれか一つで示される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有しており、さらに成分(a1)と(a2)下記一般式(9)若しくは(10)で示される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種とからなるのが好ましい。

【0027】

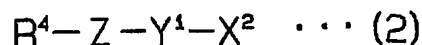
【化12】



(式中、 $R^1$ は炭素数が8～16のアルキル基を示し、 $R^2$ は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $R^3$ は炭素数が1～8のアルキレン基、 $-(CH_2CH_2O)_1-$ 及び $-(CH_2CH(CH_3)O)_m-$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示し、 $X^1$ はカルボキシル基又はスルホン基を示す。ここで、1及びmの合計は1～8の整数である。)

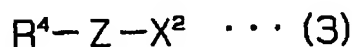
【0028】

【化13】



【0029】

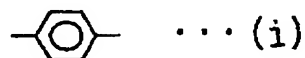
【化14】



(式中、 $R^4$ は炭素数が8～16のアルキル基を示し、Zは下記式(i)又は(ii)で示される官能基を示し、 $Y^1$ は $-(CH_2CH_2O)_n-$ 及び $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示し、 $X^2$ はリン酸基又はスルホン基を示す。ここで、n及びpの合計は1～6の整数である。)

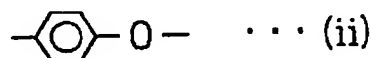
【0030】

【化15】



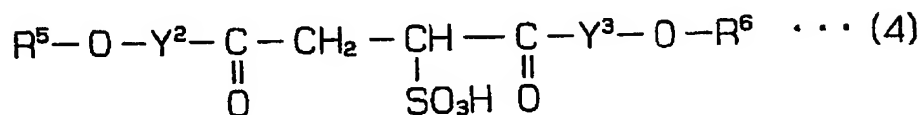
【0031】

【化16】



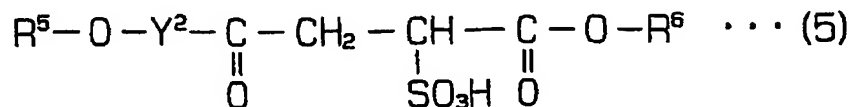
【0032】

【化17】



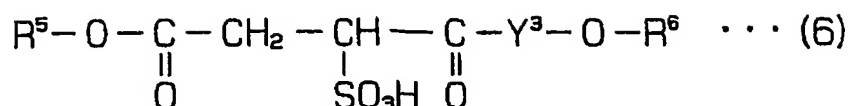
【0033】

【化18】



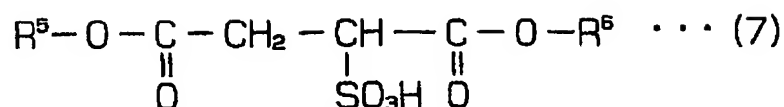
【0034】

【化19】



【0035】

【化20】



(式中、 $R^5$  及び  $R^6$  はそれぞれ水素原子、ヒドロキシル基又は炭素数が 8 ～ 16 のアルキル基を示し、 $Y^2$  及び  $Y^3$  はそれぞれ  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-$  及び  $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_r-$  から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示す。ここで、 $q$  及び  $r$  の合計は 1 ～ 6 の整数である。)

【0036】

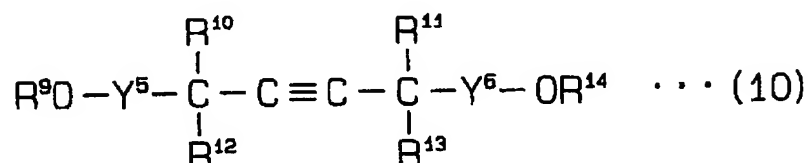
【化21】



(式中、 $R^8$  は炭素数が 8 ～ 16 のアルキル基を示し、 $Y^4$  は  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s-$  及び  $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_t-$  から選ばれる少なくとも一種からなる繰返し単位を示す。ここで、 $s$  及び  $t$  の合計は 2 ～ 30 の整数である。)

【0037】

【化22】



(式中、 $R^9 \sim R^{14}$  はそれぞれ水素原子又は炭素数が 1 ～ 10 のアルキル基を示し、 $Y^5$  及び  $Y^6$  はそれぞれ  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_u-$  又は  $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_v-$  を示す。ここで、 $u$  及び  $v$  はそれぞれ 1 ～ 20 の整数を示す。)

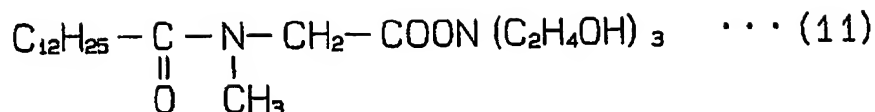
前記一般式 (1) ～ (7) 並びに (9) 及び (10) のいずれか一つで示される化合物の塩としては、アンモニウム塩、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩、トリエタノールアミン塩等が挙げられる。一般式 (1) ～ (7) 並びに (9) のいずれか一つで示される化合物及びその塩はアニオン系界面活性剤である。一方、一般式 (10) で示される化合物及びその塩はノニオン系界面活性剤である。

【0038】

前記一般式 (1) で示される化合物及びその塩としては、下記式 (11) で示されるヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、下記式 (12) で示されるヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、下記式 (13) で示されるポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム等が挙げられる。

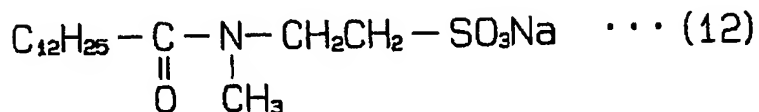
【0039】

【化 2 3】



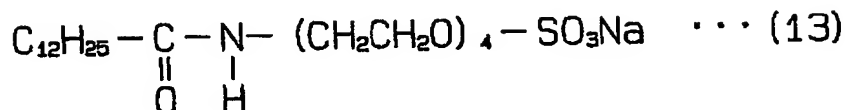
【0040】

【化 2 4】



【0041】

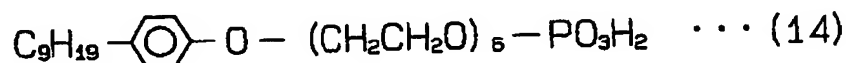
【化 2 5】



前記一般式(2)若しくは(3)で示される化合物及びその塩としては、下記式(14)で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、下記式(15)で示されるドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン等が挙げられる。

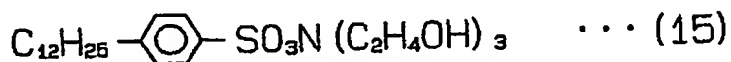
【0042】

【化 2 6】



【0043】

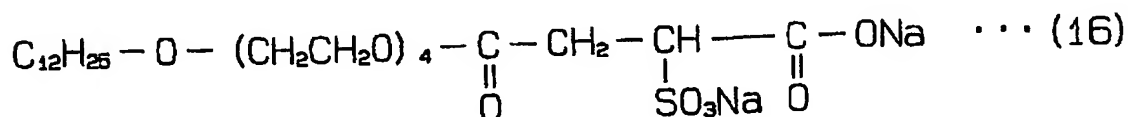
【化 2 7】



前記一般式(4)～(7)のいずれか一つで示される化合物及びその塩としては、下記式(16)で示されるポリオキシエチレンアルキル(12～14)スルホコハク酸二ナトリウム、下記式(17)で示されるスルホコハク酸塩(ジオクチル系)等が挙げられる。

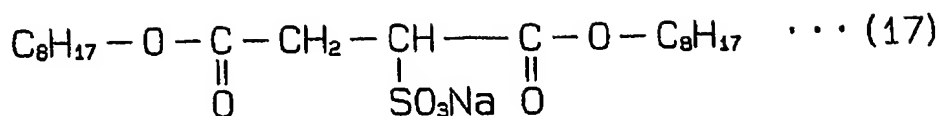
【0044】

【化 2 8】



【0045】

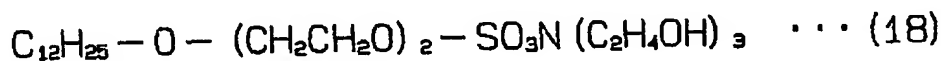
【化29】



前記一般式(9)及びその塩としては、下記式(18)で示されるポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられる。前記一般式(10)及びその塩としては、下記式(19)で示されるジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテル等が挙げられる。

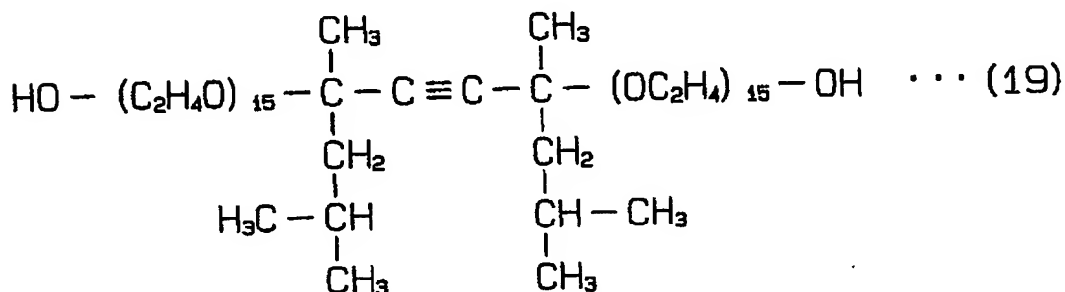
【0046】

【化30】



【0047】

【化31】



成分(a1)は強いディッシング量低減作用を有している。このため、成分(a)は、第2の研磨工程において成分(a1)によりディッシング量を低減する。図2(a)に示すように、第2の研磨工程でのディッシング量d1とは、バリア膜14の配線溝13以外の箇所の表面と導体膜15表面との間の深さ方向の距離(高さの差)のことである。成分(a1)は、前記作用の他に銅含有金属に対する研磨抑制作用を有している。

【0048】

成分(a2)は成分(a1)と同様にディッシング量低減作用及び銅含有金属に対する研磨抑制作用を有している。しかし、成分(a2)の各作用は成分(a1)に比べて弱い。このため、成分(a)は、成分(a1)と成分(a2)とからなるのが、ディッシング量低減作用を発揮するとともに銅含有金属に対する研磨抑制作用を弱めることができるために好ましい。

【0049】

第1研磨用組成物中の成分(a)の含有量は0.025~0.2質量%が好ましく、0.03~0.1質量%がより好ましい。成分(a)の含有量が0.025質量%未満では、ディッシング量d1を十分に低減することができない。一方、0.2質量%を超えると、銅含有金属に対する研磨が成分(a)により抑制され、銅含有金属に対する研磨速度、即ち導体膜15に対する研磨速度が低下する。さらに研磨後の被研磨面上には、導体膜15の研磨除去が不十分となるために導体膜15が残留する。よって、被研磨面のクリアー性が悪化するおそれが高まる。

【0050】

成分 (a) が成分 (a1) と成分 (a2) とからなるときには、成分 (a1) 及び成分 (a2) の質量比は (a1) : (a2) = 10 : 1 ~ 1 : 1 が好ましい。成分 (a1) の成分 (a2) に対する質量比が前記範囲未満では、ディッシング量 d1 を十分に低減することができない。一方、成分 (a1) の成分 (a2) に対する質量比が前記範囲を超えると、導体膜 15 に対する研磨速度が低下するとともに被研磨面のクリアー性が悪化するおそれが高まる。

#### 【0051】

成分 (b) の酸化ケイ素は、被研磨面に対する機械的研磨作用を有している。この酸化ケイ素は、製造方法や性状の異なる種々のものが挙げられる。酸化ケイ素の具体例としては、コロイダルシリカ (Colloidal SiO<sub>2</sub>)、ヒュームドシリカ (Fumed SiO<sub>2</sub>)、沈殿法シリカ (Precipitated SiO<sub>2</sub>) 等が挙げられる。これらは単独で含有されてもよいし二種以上が組み合わせられて含有されてもよい。これらの中でも、導体膜 15 に対する研磨速度が高いために、コロイダルシリカ又はヒュームドシリカが好ましく、コロイダルシリカがより好ましい。

#### 【0052】

成分 (b) の粒子径は、レーザー回折散乱法により求められる平均粒子径 (D<sub>N4</sub>) で 0.01 ~ 0.5 μm が好ましく、0.03 ~ 0.3 μm がより好ましい。平均粒子径が 0.01 μm 未満では、成分 (b) の機械的研磨作用は弱く、導体膜 15 に対する研磨速度が低下するとともに被研磨面のクリアー性が悪化するおそれが高まる。一方、0.5 μm を超えると、導体膜 15 に対する研磨速度は過剰に高くなり、ディッシング量 d1 が増加する。さらに導体膜 15 だけでなくバリア膜 14 や絶縁膜 12 も研磨され、第 2 研磨工程でのエロージョン量が増加するおそれが高まる。加えて、成分 (b) の沈降性が高くなるために、第 1 研磨用組成物は成分 (b) の分散状態を維持するのが困難になり安定性が低下するおそれが高まる。図 2 (b) に示すように、第 2 研磨工程でのエロージョン量 e1 とは、配線溝 13 が密に形成されている領域の表面と、配線溝 13 が疎に形成されている領域のバリア膜 14 の表面との間の深さ方向の距離 (高さの差) のことである。

#### 【0053】

第 1 研磨用組成物中の成分 (b) の含有量は 0.01 ~ 10 質量% が好ましく、0.1 ~ 3 質量% がより好ましい。成分 (b) の含有量が 0.01 質量% 未満では、被研磨面に対する十分な研磨速度が得られないとともに被研磨面のクリアー性が悪化するおそれが高まる。一方、10 質量% を超えると、導体膜 15 等に対する研磨速度が過剰に高くなり、ディッシング量 d1 及びエロージョン量 e1 が増加するおそれが高まる。

#### 【0054】

成分 (c) のカルボン酸は、研磨中に銅とキレート結合することにより導体膜 15 に対する研磨速度を高める。カルボン酸はアミノ基やヒドロキシル基等を有していてもよく、具体例としてはグリシン、アラニン、バリン等の α-アミノ酸、クエン酸、シュウ酸、琥珀酸、マレイン酸、酒石酸等が挙げられる。これらは単独で含有されてもよいし、二種以上が組み合わせられて含有されてもよい。成分 (c) は、炭素数が 10 以下のモノ又はジカルボン酸や α-アミノ酸が、導体膜 15 に対する研磨速度をより高めることができるために好ましい。さらに成分 (c) は、ディッシング量低減作用を有しているために α-アミノ酸がより好ましく、アラニンが最も好ましい。

#### 【0055】

第 1 研磨用組成物中の成分 (c) の含有量は 0.01 ~ 2 質量% が好ましく、0.4 ~ 1.5 質量% がより好ましい。成分 (c) の含有量が 0.01 質量% 未満では、導体膜 15 に対する研磨速度の向上効果は低く、導体膜 15 に対する研磨速度が低下するおそれが高まる。一方、2 質量% を超えても、かえって導体膜 15 に対する研磨速度が低下するとともにディッシング量 d1 が増加するおそれが高まる。

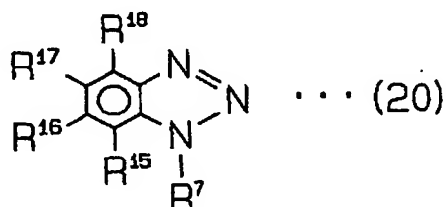
#### 【0056】

成分 (d) の防食剤は、銅含有金属を成分 (e) による腐食から保護することにより導体膜 15 表面の腐食を防止する。さらに、成分 (d) は、導体膜 15 表面の保護作用によ

って導体膜 15 の過剰の研磨を抑制してディッシング量 d1 を低減する。成分 (d) としては、下記一般式 (20) で示されるベンゾトリアゾール類 (ベンゾトリアゾール及びその誘導体) が挙げられる。下記一般式 (20) において、4 位、5 位、6 位又は 7 位の炭素原子を窒素原子に置換してもよいし、1 位の窒素原子を炭素原子に置換してもよい。

【0057】

【化 32】

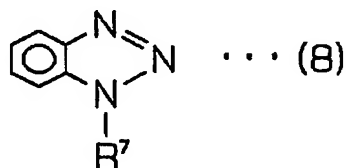


(式中、 $R^7$  は水素原子、カルボキシル基を含有するアルキル基、ヒドロキシル基と 3 級アミノ基とを含有するアルキル基、ヒドロキシル基を含有するアルキル基又はアルキル基を示し、 $R^{15} \sim R^{18}$  はそれぞれ水素原子又はアルキル基を示す。)

成分 (d) は、下記一般式 (8) で示されるベンゾトリアゾール誘導体が、導体膜 15 表面の保護作用が強いために好ましい。

【0058】

【化 33】

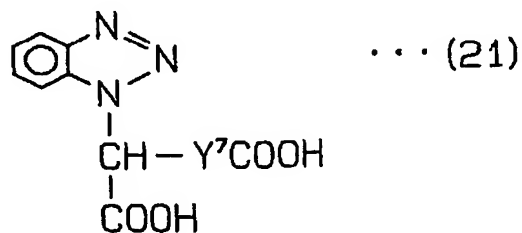


(式中、 $R^7$  はカルボキシル基を含有するアルキル基、ヒドロキシル基と 3 級アミノ基とを含有するアルキル基、ヒドロキシル基を含有するアルキル基又はアルキル基を示す。)

前記一般式 (8) で示されるベンゾトリアゾール誘導体において、 $R^7$  がカルボキシル基を含有するアルキル基を示すものとしては下記一般式 (21) で示されるものが挙げられ、具体例としては下記式 (22) で示される 1- (1, 2-ジカルボキシエチル) ベンゾトリアゾールが挙げられる。

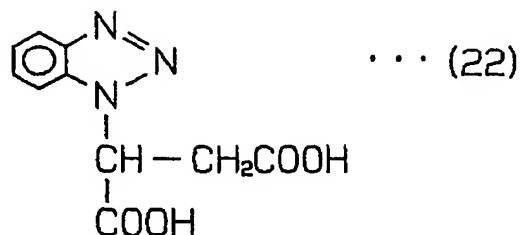
【0059】

【化 34】



【0060】

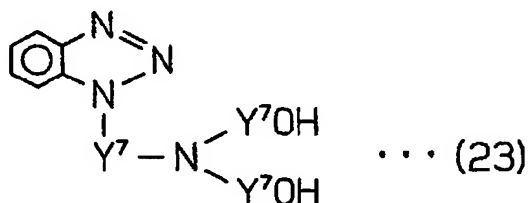
【化35】



また、 $R^7$ がヒドロキシル基と3級アミノ基とを含有するアルキル基を示すものとしては下記一般式(23)で示されるものが挙げられ、具体例としては下記式(24)で示される1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールが挙げられる。

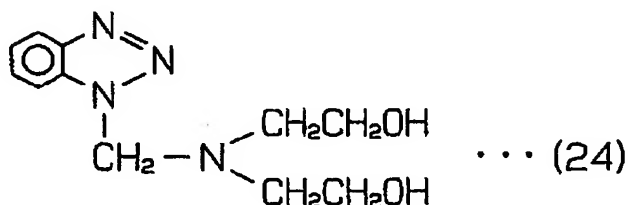
【0061】

【化36】



【0062】

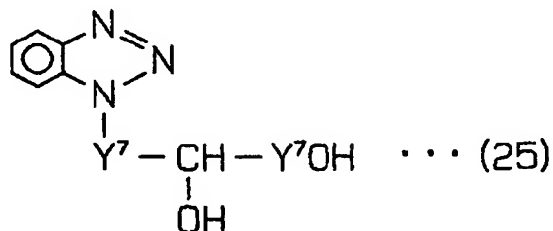
【化37】



$R^7$ がヒドロキシル基を含有するアルキル基を示すものとしては下記一般式(25)又は下記一般式(26)で示されるものが挙げられる。これらの具体例としては、下記式(27)で示される1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール又は下記式(28)で示される1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

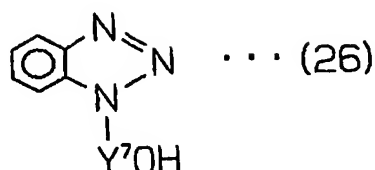
【0063】

【化38】



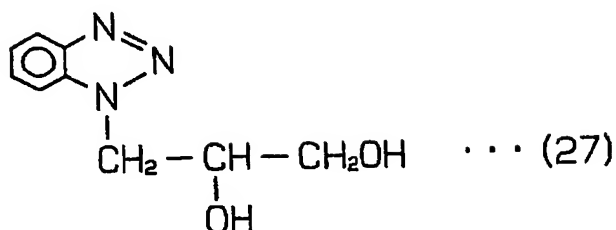
【0064】

【化39】



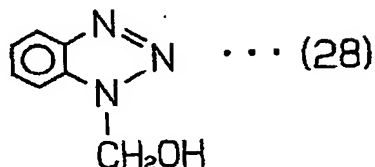
【0065】

【化40】



【0066】

【化41】



前記一般式(21)、(23)、(25)及び(26)において、 $\text{Y}^7$ はアルキレン基を示す。これらは単独で含有されてもよいし、二種以上が組み合わされて含有されてもよい。成分(d)は、導体膜15表面の保護作用がより強いために、前記式(24)で示される1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールがより好ましい。

【0067】

第1研磨用組成物中の成分(d)の含有量は0.1質量%以下が好ましい。さらに、成分(d)がベンゾトリアゾールのときには、第1研磨用組成物中の成分(d)の含有量は0.000001~0.001質量%がより好ましく、0.00003~0.0005質量%が最も好ましい。また、成分(d)が1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールのときには0.0005~0.005質量%がより好ましく、0.0001~0.001質量%が最も好ましい。一方、成分(d)が1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾールのときには0.001~0.1質量%がより好ましく、0.003~0.05質量%が最も好ましい。成分(d)が1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールのときには0.0005~0.01質量%がより好ましく、0.002~0.008質量%が最も好ましい。

【0068】

成分(d)の含有量が前記範囲未満では、導体膜15表面の保護効果及びディッシング量低減効果は低く、研磨後の導体膜15表面に面荒れが発生するとともにディッシング量d1が増加するおそれが高まる。一方、成分(d)の含有量が前記範囲を超えると、導体膜15に対する研磨が成分(d)により抑制され、導体膜15に対する研磨速度が低下するとともに被研磨面のクリアー性が悪化するおそれが高まる。

【0069】

成分(e)の酸化剤は、銅含有金属を酸化させることにより剥ぎ取られやすい酸化膜を被研磨面上に生成し、成分(b)による機械的研磨を促進する。酸化剤は一般的に銅を酸

化するのに十分な酸化力を持つものが用いられ、その具体例としては過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過ヨウ素酸、過酢酸、過塩素酸、過炭酸アンモニウム、過酸化水素等が挙げられる。これらの中でも、銅に対する酸化力が強いために過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

#### 【0070】

第1研磨用組成物中の成分(e)の含有量は0.5~10質量%が好ましく、1~5質量%がより好ましい。成分(e)の含有量が0.5質量%未満では、研磨促進効果は低く、導体膜15に対する研磨速度が低下するおそれが高まる。一方、10質量%を超えると、導体膜15に対する研磨速度が過剰に高くなり、ディッシング量d1が増加するおそれが高まる。

#### 【0071】

成分(f)の水は、他の成分を溶解又は分散させる。成分(f)は他の成分の作用を阻害するのを防止するために不純物をできるだけ含有しないものが好ましい。具体的には、成分(f)は、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルターを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水が好ましい。第1研磨用組成物中の成分(f)の含有量は、第1研磨用組成物中の他の成分の含有量に対する残量である。

#### 【0072】

第1研磨用組成物は、安定化、研磨加工上の必要性等に応じ、前記各成分以外にもその他の添加成分として増粘剤、消泡剤、防腐剤等を含有してもよい。第1研磨用組成物は、成分(f)に他の成分を混合し、例えば翼式攪拌機による攪拌や超音波分散等によって、各成分を分散又は溶解させることにより調製される。ここで、成分(f)に対する他の成分の混合順序は限定されない。

#### 【0073】

第1研磨用組成物のpHは7以上が好ましく、7~12がより好ましく、8~10が最も好ましい。第1研磨用組成物のpHが7未満では、導体膜15の研磨除去が十分進まず、研磨速度が低下する。一方、12を超えると、導体膜15に対する研磨速度が過剰に高くなり、ディッシング量d1が増加するおそれが高まる。第1研磨用組成物のpHの調整は、アンモニア等を第1研磨用組成物に配合することにより行われる。

#### 【0074】

第3の研磨工程に用いられる第2研磨用組成物には、(g)コロイダルシリカ、(h)酸、(i)防食剤、(j)完全けん化型ポリビニルアルコール及び(k)水が含有されている。

#### 【0075】

成分(g)のコロイダルシリカは、被研磨面に対する機械的研磨作用を有している。コロイダルシリカは種々の方法により合成されるが、不純物元素が極めて少ないことから、ゾルゲル法で合成されたものが好ましい。ゾルゲル法とは、一般にメタノール、アンモニア及び水からなる溶媒中にケイ酸メチルを滴下し、加水分解させることによって行なわれる。但し、不純物元素の存在をそれほど問題としない場合、珪酸ソーダを出発原料とし、イオン交換にてコロイダルシリカを生成する、いわゆるイオン交換法によるコロイダルシリカを用いてもよい。

#### 【0076】

成分(g)の平均粒子径は $D_{N4}$ で0.01~0.5 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.03~0.3 $\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒子径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満では、十分な研磨速度を得ることができない。一方、0.5 $\mu\text{m}$ を超えると、第3の研磨工程でのエロージョン量が増加するおそれが高まる。図3(b)に示すように、第3の研磨工程でのエロージョン量e2とは、配線溝13が密に形成されている領域の表面と、配線溝13が疎に形成されている領域の絶縁膜12の表面との間の深さ方向の距離(高さの差)のことである。

#### 【0077】

また、平均粒子径の大きいコロイダルシリカ(第1シリカ、平均粒子径D1)と、その第1シリカより粒子径の小さいコロイダルシリカ(第2シリカ、平均粒子径D2)を組み

合わせて含有させることが好ましい。平均粒子径D1は0.05 $\mu$ m以上0.3 $\mu$ m以下が好ましく、0.05 $\mu$ m以上0.1 $\mu$ m以下がより好ましい。平均粒子径D1が0.05 $\mu$ m未満では、絶縁膜12に対する研磨速度を高めるのが困難である。一方、0.3 $\mu$ mを超えると、絶縁膜12に対する研磨速度が高すぎるため、エロージョン量e2が増加するおそれが高まる。平均粒子径D2は0.01 $\mu$ m以上0.05 $\mu$ m未満が好ましく、0.02 $\mu$ m以上0.04 $\mu$ m以下がより好ましい。平均粒子径D2が0.01 $\mu$ m未満及び0.05 $\mu$ mを超える場合には、タンタル含有化合物に対する研磨速度、即ちバリア膜14に対する十分な研磨速度が得られないおそれが高まる。

#### 【0078】

第2研磨用組成物中の成分(g)の含有量は0.01~20質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましい。成分(g)の含有量が0.01質量%未満では、バリア膜14に対する十分な研磨速度を得ることができない。一方、20質量%を超えると、表面段差が十分に抑制されないおそれが高まる。

#### 【0079】

成分(h)の酸は、バリア膜14に対する研磨速度を高める。成分(h)は、前記作用効果に優れることから、硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、琥珀酸、酪酸及びマロン酸から選ばれる少なくとも一種が好ましく、硝酸、シュウ酸及び乳酸から選ばれる少なくとも一種がより好ましく、硝酸が最も好ましい。また、成分(h)が硝酸を含有するときには、第2研磨用組成物の保存安定性を向上し、研磨速度の経時的な低下を抑制することができる。

#### 【0080】

第2研磨用組成物中の成分(h)の含有量は0.01~3質量%が好ましく、0.01~0.3質量%がより好ましい。成分(h)の含有量が0.01質量%未満では、バリア膜14に対する十分な研磨速度が得られない。一方、3質量%を超えると、第2研磨用組成物のpHが低くなり、その取扱い性が悪化するおそれが高まる。成分(h)の含有量が0.03~0.1質量%のときには、表面段差を一層抑制することができる。

#### 【0081】

成分(i)の防食剤の作用効果及び具体例は、第1研磨用組成物の成分(d)と同じである。第2研磨用組成物中の成分(i)の含有量は0.001~3質量%が好ましく、0.01~0.3質量%がより好ましい。成分(i)の含有量が0.001質量%未満では、導体膜15表面の保護効果及びディッシング量低減効果は低く、研磨後の導体膜15表面に面荒れが発生するとともに第3の研磨工程でのディッシング量が増加するおそれが高まる。一方、3質量%を超えると、導体膜15に対する研磨が成分(i)により抑制され、導体膜15に対する研磨速度が低下するおそれが高まる。図2(a)に示すように、第3の研磨工程でのディッシング量d2とは、絶縁膜12の配線溝13以外の箇所の表面と導体膜15表面との間の深さ方向の距離(高さの差)のことである。

#### 【0082】

成分(j)の完全けん化型ポリビニルアルコールは、被研磨面の表面段差を抑制する。この成分(j)は、ポリ酢酸ビニルをけん化(加水分解)したものである。ここで、完全けん化型とは、けん化度が98.0モル%以上であることをいう。成分(j)の分子量は、一般的に10000~50000程度であるが、成分(k)に対する溶解性が良好であることから、10000以下であることが好ましい。

#### 【0083】

第2研磨用組成物中の成分(j)の含有量は0.001~1.0質量%が好ましく、0.005~0.5質量%がより好ましい。成分(j)の含有量が0.001質量%未満及び1.0質量%を超える場合には、ディッシング量d2が増加するおそれが高まる。また、成分(j)の含有量を増加させるに伴い、導体膜15に対する研磨速度を高めることができる。

#### 【0084】

成分(k)の水の作用効果及び具体例は、第1研磨用組成物の成分(f)と同じである

。第3の研磨工程において導体膜15を研磨する必要がある場合、第2研磨用組成物には(1)酸化剤を含有させるのが好ましい。成分(1)の作用効果は第1研磨用組成物の成分(e)と同じである。成分(1)としては過酸化水素、硝酸、過マンガン酸カリウム、過硫酸塩等が挙げられ、これらは単独で含有されてもよいし二種以上が組み合わされて含有されてもよい。これらの中でも、過酸化水素が、比較的安価であるとともに銅に対して十分な酸化力を有しており、さらに金属不純物の含有量が少ないために好ましい。

#### 【0085】

第2研磨用組成物中の成分(1)の含有量は0.1~20質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましい。成分(1)の含有量が0.1質量%未満では、酸化力が低く、十分な研磨速度が得られないおそれが高まる。一方、20質量%を超えると、ディッシング量d2が増加するおそれが高まる。

#### 【0086】

第2研磨用組成物は、第1研磨用組成物と同様に前記その他の添加成分を含有してもよい。第2研磨用組成物は、成分(k)に他の成分を混合し、第1研磨用組成物と同様に各成分を分散又は溶解させることにより調製される。ここで、成分(k)に対する他の成分の混合順序は限定されない。

#### 【0087】

第2研磨用組成物のpHは主として成分(h)の添加量によって調整され、第2研磨用組成物のpHは1.5~4が好ましく、2~3がより好ましい。pHが1.5未満では、第2研磨用組成物は強酸となり、その取扱い性が悪化するおそれが高まる。一方、4を超えると、成分(h)の含有量が低いために、バリア膜14に対する十分な研磨速度が得られない。

#### 【0088】

さて、半導体基板11を研磨するときには、図1(b)に示すように、第1の研磨工程として、導体膜15を高研磨効率で研磨することができる研磨用組成物を用いて導体膜15を研磨する。第1の研磨工程における導体膜15の研磨は、バリア膜14が露出する前に終了される。研磨が終了したときには、導体膜15表面の初期凹溝はほとんど完全に解消されているのが好ましい。

#### 【0089】

第1の研磨工程後、図1(c)に示すように、第2の研磨工程として第1研磨用組成物を用いて導体膜15を研磨する。具体的には、被研磨面に第1研磨用組成物を供給しながら研磨パッドを被研磨面に押し付けて回転させる。このとき、第1研磨用組成物は、成分(b)によって被研磨面を機械的研磨することにより、導体膜15を研磨することができる。第2の研磨工程においては、露出したバリア膜14が研磨されないように研磨速度を調整するのが好ましい。第2の研磨工程後、図1(d)に示すように、第3の研磨工程として第2研磨用組成物を用いてバリア膜14を研磨する。具体的には、被研磨面に第2研磨用組成物を供給しながら研磨パッドを被研磨面に押し付けて回転させる。このとき、第2研磨用組成物は、成分(g)によって被研磨面を機械的研磨することにより、バリア膜14を研磨することができる。

#### 【0090】

前記の実施形態によって発揮される効果について、以下に記載する。

・ 第1の実施形態の研磨方法における第2の研磨工程は、第1研磨用組成物を用いることにより、(a)及び(d)の各成分によってディッシング量d1を低減することができるとともに、(c)及び(e)の各成分によって導体膜15に対する研磨速度を高めることができる。加えて、第2の研磨工程は、第1研磨用組成物を用いることによりエロージョン量e1を低減することができる。一方、第3の研磨工程は、第2研磨用組成物を用いることにより、成分(j)によってディッシング量d2及びエロージョン量e2を低減することができる。これは、成分(j)はディッシングやエロージョンが形成されている部分の表面に対する保護作用を有し、その部分における研磨の促進を抑制するためと推測される。成分(j)の保護作用は、部分けん化型ポリビニルアルコールでは発揮されず、

成分 (j) に特有の作用である。加えて、第 3 の研磨工程は、第 2 研磨用組成物を用いることにより、(g) 及び (h) の各成分によってバリア膜 14 に対する研磨速度を高めることができる。

#### 【0091】

ここで、各ディッシング量  $d_1$ 、 $d_2$  及び各エロージョン量  $e_1$ 、 $e_2$  が増加したときには、被研磨面にディッシング及びエロージョンが発生する。このため、研磨加工後の半導体基板 11 表面には、ディッシング及びエロージョンに起因して段差が生じる。そして、半導体基板 11 には、この段差により配線構造の多層化が困難になるとともに、配線部 17 の断面積が小さくなるために配線抵抗が増大するといった不具合が生じる。よって、第 1 の実施形態の研磨方法は、第 2 の研磨工程においてディッシング量  $d_1$  及びエロージョン量  $e_1$  を低減するとともに第 3 の研磨工程においてディッシング量  $d_2$  及びエロージョン量  $e_2$  を低減することによりディッシング及びエロージョンの進行を抑制し、半導体基板 11 の表面段差を抑制することができる。

#### 【0092】

また、第 2 の研磨工程後の被研磨面上には、第 2 の研磨の進行度合いによって配線溝 13 の内側以外のバリア膜 14 上に導体膜 15 が残留する場合がある。この場合には、第 3 の研磨工程ではバリア膜 14 のみならず、残留している導体膜 15 を除去する必要がある。このとき、第 2 研磨用組成物は成分 (j) の含有量を変化させることにより、導体膜 15 に対する研磨速度を変化させることができる。このため、第 1 の実施形態の研磨方法は、第 2 の研磨工程が完了したときの被研磨面の状態、即ち除去すべき導体膜 15 の残留量に適した第 2 研磨用組成物により第 3 の研磨工程を行うことができる。

#### 【0093】

第 3 の研磨工程は、成分 (g) として平均粒子径  $D_1$  が  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下の第 1 シリカと、平均粒子径  $D_2$  が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.05 \mu\text{m}$  未満の第 2 シリカとを併用することが好ましい。この場合には、第 1 シリカにより絶縁膜 12 に対する研磨速度を高めるとともに第 2 シリカによりバリア膜 14 に対する研磨速度を高めることができ、第 3 の研磨工程における研磨効率を向上させることができる。ここで、第 2 の研磨工程後の被研磨面の平滑性が悪い場合にはバリア膜 14 に加えて絶縁膜 12 を研磨する必要があるために、第 1 シリカと第 2 シリカとの併用は特に有用である。

#### 【0094】

##### (第 2 の実施形態)

次に、本発明の第 2 の実施形態について説明する。尚、第 2 の実施形態については、第 1 の実施形態と異なる点を中心に説明する。

#### 【0095】

第 2 の研磨工程に用いられる第 1 研磨用組成物には、(A)  $\alpha$ -アミノ酸、(B) ベンゾトリアゾール誘導体、(C) 酸化ケイ素、(D) 界面活性剤、(E) 酸化剤及び (F) 水が含有されている。ここで、(C)、(E) 及び (F) の各成分の作用効果、具体例及び第 1 研磨用組成物中の含有量は、第 1 の実施形態の (b)、(e) 及び (f) の各成分と同じである。

#### 【0096】

成分 (A) の  $\alpha$ -アミノ酸はディッシング量低減作用を有している。さらに成分 (A) は、成分 (c) と同様に導体膜 15 に対する研磨速度を高める。 $\alpha$ -アミノ酸としてはアラニン、グリシン、バリン等が挙げられる。これらは単独で含有されてもよいし、二種以上が組み合わされて含有されてもよい。これらの中でも、アラニンが、ディッシング量低減作用が強いとともに成分 (F) に対する溶解性が高いために好ましい。

#### 【0097】

第 1 研磨用組成物中の成分 (A) の含有量は成分 (c) と同じである。成分 (A) の含有量が  $0.01$  質量% 未満では、ディッシング量低減作用が弱く、ディッシング量  $d_1$  を十分に低減することができない。一方、 $2$  質量% を超えると、銅含有金属に対する研磨が成分 (A) により抑制され、銅含有金属に対する研磨速度が低下する。さらに、被研磨面

のクリアー性が悪化するおそれが高まる。

#### 【0098】

成分(B)のベンゾトリアゾール誘導体は前記一般式(8)により示され、成分(d)と同様の作用を有する。成分(B)の具体例は成分(d)と同じである。第1研磨用組成物中の成分(B)の含有量は0.1質量%以下が好ましい。さらに、成分(B)が前記一般式(21)で示されるときには0.0005~0.01質量%がより好ましく、0.002~0.008質量%が最も好ましい。一方、成分(B)が前記一般式(23)で示されるときには0.00005~0.005質量%がより好ましく、0.0001~0.001質量%が最も好ましい。成分(b)が前記一般式(25)又は一般式(26)で示されるときには0.001~0.1質量%がより好ましく、0.003~0.005質量%が最も好ましい。

#### 【0099】

成分(B)の含有量が前記範囲未満では、導体膜15表面の保護効果及びディッシング量低減効果は低く、研磨後の導体膜15表面に面荒れが発生するとともにディッシング量d1が増加するおそれが高まる。一方、成分(B)の含有量が前記範囲を超えると、銅含有金属に対する研磨が抑制され、銅含有金属に対する研磨速度が低下するとともに被研磨面のクリアー性が悪化するおそれが高まる。

#### 【0100】

成分(D)の界面活性剤は、成分(a)と同様にディッシング量d1を低減する。成分(D)としては、前記式(11)で示されるヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、前記式(12)で示されるヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、前記式(13)で示されるポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、前記式(14)で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、前記式(15)で示されるドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、前記式(16)で示されるポリオキシエチレンアルキル(12~14)スルホコハク酸二ナトリウム、前記式(17)で示されるスルホコハク酸塩(ジオクチル系)、前記式(18)で示されるポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、前記式(19)で示されるジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテル等が挙げられる。第1研磨用組成物中の成分(D)の含有量は成分(a)と同じである。

#### 【0101】

従って、第2の研磨工程として第2の実施形態の第1研磨用組成物を用いて導体膜15を研磨するときには、成分(C)によって被研磨面を機械的研磨することにより導体膜15を研磨することができる。さらに、第2の研磨工程は、第1研磨用組成物を用いることにより、(A)、(B)及び(D)の各成分によってディッシング量d1を低減することができるとともに、(A)及び(E)の各成分により導体膜15に対する研磨速度を高めることができる。加えて、第2の研磨工程は、第1研磨用組成物を用いることによりエロージョン量e1を低減することができる。

#### 【実施例1】

##### 【0102】

次に、実施例1において試験例及び比較例を挙げて、前記第1の実施形態をさらに具体的に説明する。

##### <第2の研磨工程>

##### (試験例1~31及び比較例1~11)

試験例1においては、成分(a1)としてのヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、成分(a2)としてのポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、成分(b)としてのコロイダルシリカ、成分(c)としてのアラニン、成分(d)としての1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、成分(e)としての過硫酸アンモニウム及び成分(f)の水を混合して第1研磨用組成物を調製した。成分(f)以外の各成分の含有量を表1に示す。ここで、コロイダルシリカは、N4 Plus Submicron Particle Sizer (Beckman Coulter, Inc.の製品名)で測定されたD<sub>N4</sub>で0.05

$\mu\text{m}$ であり、20質量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅、クロム、亜鉛及びカルシウムの含有量の合計は20ppb以下であった。

#### 【0103】

試験例2～31及び比較例1～11においては、各成分の種類又は含有量を表1に示すように変更した以外は、試験例1と同様にして第1研磨用組成物を調製した。そして、各第1研磨用組成物のpHを測定するとともに、下記各項目について評価を行った。その結果を表2に示す。尚、表1において、含有量(質量%)を「量」で示す。

#### 【0104】

##### <研磨速度>

銅ブランケットウエハの厚みを、シート抵抗機(VR-120;国際電気システムサービス株式会社製)を用いて測定した。次いで、銅ブランケットウエハ表面に、各例の第1研磨用組成物を用いるとともに下記研磨条件1により1分間研磨を施した。そして、研磨後の銅ブランケットウエハの厚みを前記と同様にして測定した後、下記計算式に基づいて研磨速度を求めた。

#### 【0105】

研磨速度[nm/分] = (研磨前のウエハの厚み[nm] - 研磨後のウエハの厚み[nm]) ÷ 研磨時間[分]

##### <研磨条件1>

研磨機: 片面CMP用研磨機(Mirra; アプライドマテリアルズ社製)、被研磨物: 銅ブランケットウエハ(電解メッキ法により銅を成膜した8インチシリコンウエハ)、研磨パッド: ポリウレタン製の積層研磨パッド(IC-1000/Suba400; ロデール社製)、研磨加工圧力: 2psi (=約13.8kPa)、定盤回転数: 60rpm、第1研磨用組成物の供給速度: 200ml/分、キャリア回転数: 60rpm

##### <ディッシング量: d1及び被研磨面のクリアー性: C>

銅パターンウエハ表面に、第1の研磨工程用の研磨用組成物(PLANERELITE-7102; 株式会社フジミインコーポレーテッド製)を用いるとともに下記研磨条件2により研磨を施した。研磨量は初期膜厚の70%(700nm)とした。前記研磨後、銅パターンウエハ表面に、各例の第1研磨用組成物を用いるとともに前記研磨条件1により、エンドポイントシグナルが現れてから銅膜の研磨量にして200nmオーバーの研磨を施した。次いで、第2研磨後の銅パターンウエハ表面の100 $\mu\text{m}$ 幅の孤立配線部において、接触式の表面測定装置であるプロフィラ(HRP340; ケーエルエー・テンコール社製)を用いてディッシング量d1を測定した。尚、表中において、研磨速度が遅く研磨自体が進行しないためにディッシング量d1の測定が不可能であったものは、「一」と表記した。

#### 【0106】

さらに、微分干渉顕微鏡(OPTIPHOTO300; NIKON製)を用いて配線部17以外のバリア膜14上に残る導体膜15の量を目視にて観察した。そして、被研磨面のクリアー性について、導体膜15の残留が全く見られないものを優(◎)、斑点状の導体膜15の残留がわずかに見られるものを良(○)、全体的に斑点状の導体膜15の残留が見られるが第3の研磨工程で研磨除去できる範囲のものをやや不良(△)、全体に導体膜15が残留して配線部が見えず第3の研磨工程で研磨除去するのが困難のものを不良(×)の4段階で評価した。

##### <研磨条件2>

研磨機: 片面CMP用研磨機(Mirra; アプライドマテリアルズ社製)、被研磨物: 銅パターンウエハ(SEMATECH社製、854マスクパターン、成膜厚さ1000nm、初期凹溝800nm)、研磨パッド: ポリウレタン製の積層研磨パッド(IC-1400; ロデール社製)、研磨加工圧力: 2.0psi (=約13.8kPa)、定盤回転数: 100rpm、第1研磨用組成物の供給速度: 200ml/分、キャリア回転数: 100rpm

##### <ポットライフ: P>

第1研磨用組成物の調製直後に前記項目<研磨速度>と同様にして研磨速度を求めた。次いで、第1研磨用組成物を密閉容器にて保存し、保存開始後一定期間経過毎に前記と同様にして研磨速度を求めた。続いて、調製直後の研磨速度に対して研磨速度が90%低下したときの経過時間をポットライフとした。そして、ポットライフについて、2週間以上を優(◎)、1週間以上2週間未満を良(○)、3日以上1週間未満をやや不良(△)、3日未満を不良(×)の4段階で評価した。

【0107】

【表1】

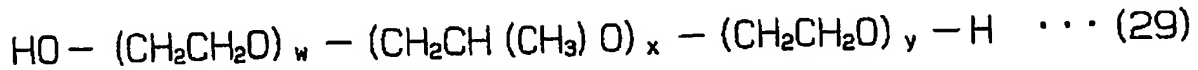
	成分(a)		成分(b)		成分(c)		成分(d)		成分(e)	
	種類(量)	種類(量)	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
試験例 1	A1 (0.01)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 2	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 3	A1 (0.05)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 4	A1 (0.1)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 5	A1 (0.02)	D (0.005)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 6	A1 (0.02)	D (0.05)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 7	A1 (0.02)	D (0.1)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 8	A1 (0.035)	—	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 9	A1 (0.025)	D (0.01)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 10	A1 (0.015)	D (0.02)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 11	A1 (0.005)	D (0.03)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 12	A2 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 13	A3 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 14	B1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 15	B2 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 16	B2 (0.12)	D (0.05)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 17	C1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 18	C1 (0.06)	D (0.06)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 19	C2 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 20	C2 (0.09)	D (0.06)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 21	A1 (0.02)	E (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 22	A1 (0.02)	D (0.015)	CS1	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 23	A1 (0.02)	D (0.015)	CS3	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 24	A1 (0.02)	D (0.015)	FS3	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
試験例 25	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Gly	1	G	0.01	APS	1
試験例 26	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Val	1	G	0.01	APS	1
試験例 27	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Cit	1	G	0.01	APS	1
試験例 28	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Oxa	1	G	0.01	APS	1
試験例 29	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	H	0.0005	APS	1
試験例 30	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	I	0.005	APS	1
試験例 31	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	HPO	1
比較例 1	—	—	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 2	—	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 3	—	E (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 4	—	F (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 5	A1 (0.02)	D (0.015)	—	—	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 6	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	—	—	G	0.01	APS	1
比較例 7	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	—	—	APS	1
比較例 8	A1 (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	—	—
比較例 9	E (0.02)	F (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 10	E (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1
比較例 11	F (0.02)	D (0.015)	CS2	0.5	Ala	1	G	0.01	APS	1

<成分(a)> A1: ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、A2: ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、A3: ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、B1: ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、B2:

: ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、C1: ポリオキシエチレンアルキル (12~14) スルホコハク酸二ナトリウム、C2: スルホコハク酸塩、D: ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、E: ジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテル、F: 下記式 (29) で示されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル

【0108】

【化42】



(式中、w及びyの合計は164であり、xは31である。)

<成分(b)>CS1: D<sub>N4</sub>が0.03 μmのコロイダルシリカ、CS2: D<sub>N4</sub>が0.05 μmのコロイダルシリカ、CS3: D<sub>N4</sub>が0.07 μmのコロイダルシリカ、FS3: D<sub>N4</sub>が0.07 μmのフュームドシリカ

<成分(c)>Ala: アラニン、Gly: グリシン、Val: バリン、Cit: クエン酸、Oxa: シュウ酸

<成分(d)>G: 1-(2,3ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、H: 1-[N,N-ビス(ヒドロキシジメチル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、I: 1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール

<成分(e)>APS: 過硫酸アンモニウム、HPO: 過酸化水素

【0109】

【表 2】

	pH	研磨速度 (nm/分)	d1 (nm)	G	P
試験例 1	9.5	800	100	◎	△
試験例 2	9.5	600	20	○	△
試験例 3	9.5	400	10	△	△
試験例 4	9.5	300	5	△	△
試験例 5	9.5	800	100	○	△
試験例 6	9.5	500	15	△	△
試験例 7	9.5	400	10	△	△
試験例 8	9.5	450	20	○	△
試験例 9	9.5	600	20	△	△
試験例 10	9.5	700	60	△	△
試験例 11	9.5	800	100	○	△
試験例 12	9.5	600	20	○	△
試験例 13	9.5	600	20	○	△
試験例 14	9.5	400	40	○	○
試験例 15	9.5	800	100	◎	△
試験例 16	9.5	600	30	○	△
試験例 17	9.5	800	100	○	△
試験例 18	9.5	600	30	○	△
試験例 19	9.5	800	100	○	△
試験例 20	9.5	700	30	○	△
試験例 21	9.5	700	50	◎	△
試験例 22	9.5	550	15	△	△
試験例 23	9.5	650	50	△	△
試験例 24	9.5	600	45	○	△
試験例 25	9.5	800	50	○	△
試験例 26	9.5	400	15	△	△
試験例 27	9.5	900	120	○	△
試験例 28	9.5	400	120	○	△
試験例 29	9.5	600	20	○	△
試験例 30	9.5	600	20	○	△
試験例 31	9.5	300	100	○	○
比較例 1	9.5	1000	250	○	△
比較例 2	9.5	800	150	○	△
比較例 3	9.5	800	150	○	△
比較例 4	9.5	800	150	○	△
比較例 5	9.5	40	—	×	△
比較例 6	9.5	300	200	○	△
比較例 7	9.5	900	450	◎	△
比較例 8	9.5	20	—	×	◎
比較例 9	9.5	800	450	◎	△
比較例 10	9.5	900	150	◎	△
比較例 11	9.5	1000	150	◎	△

表 2 に示すように、試験例 1 ～ 31 においては、ディッシング量 d1 を低減するとともに、銅含有金属に対する研磨速度を高めることができた。試験例 1 ～ 7 に示すように、(a1) 及び (a2) の各成分は、それぞれ含有量を 0.05 質量%以上、特に 0.05 ～ 0.1 質量%にすることにより、研磨速度を維持しつつディッシング量 d1 を特に低減することができた。

#### 【0110】

##### <第 3 の研磨工程>

(試験例 32 ～ 72 及び比較例 12 ～ 26)

試験例 32 においては、成分 (g) としてのコロイダルシリカ、成分 (h) としての硝酸、成分 (i) としての 1- [N, N-ビス (ヒドロキシジメチル) アミノメチル] -ベンゾトリアゾール、成分 (j) の完全けん化型ポリビニルアルコール (分子量: 10 万)

、成分(k)の水及び成分(l)としての過酸化水素を混合して第2研磨用組成物を調製した。成分(k)以外の各成分の含有量(質量%)を表3に示す。ここで、コロイダルシリカは、N4 Plus Submicron Particle Sizer (Beckman Coulter, Inc.の製品名)で測定された $D_{N4}$ で $0.07\mu\text{m}$ であり、20質量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅、クロム、亜鉛及びカルシウムの含有量の合計は20ppb以下であった。試験例33~72及び比較例12~26においては、各成分の種類又は含有量を表3に示すように変更した以外は、試験例32と同様にして第2研磨用組成物を調製した。そして、各第2研磨用組成物のpHを測定するとともに、下記研磨性能評価を行った。その結果を表4に示す。

#### (研磨性能評価)

各例の第2研磨用組成物を用いるとともに下記研磨条件3により被研磨物に1分間研磨を施した。

#### <研磨条件3>

研磨機: 片面CMP用研磨機 (Mirra、アブライドマテリアルズ社製)、研磨パッド: ポリウレタン製積層研磨パッド (IC-1000/Suba400: ローデル社製)、研磨加工圧力: 2psi (=約13.8kPa)、定盤回転数: 80rpm、第2研磨組成物供給速度: 200ml/分、キャリア回転数: 80rpm

#### <被研磨物>

(i) 銅パターンウエハ (以下、ウエハP)

第1の研磨工程として、前記PLANERELITE-7102を用いるとともに前記研磨条件2により研磨を施した。ここで、研磨量は初期膜厚の70%とした。次いで、第2の研磨工程として、試験例2の第1研磨用組成物を用いるとともに前記研磨条件1により、エンドポイントシグナルが現れてから銅膜の研磨量にして200nmオーバーの研磨を施したものの。

#### 【0111】

(ii) 銅ブランケットウエハ (以下、ウエハA)

電解めっき法によって銅を成膜した8インチシリコンウエハ。

(iii) タンタルブランケットウエハ (以下、ウエハB)

スパッタリング法によってタンタルを成膜した8インチシリコンウエハ。

#### 【0112】

(iv) 窒化タンタルブランケットウエハ (以下、ウエハC)

スパッタリング法によって窒化タンタルを成膜した8インチシリコンウエハ。

(v) 二酸化ケイ素ブランケットウエハ (以下、ウエハD)

TEOSを出発原料としてCVD法によって二酸化ケイ素を成膜した8インチシリコンウエハ。

#### 【0113】

(vi) Black Diamond (R) ブランケットウエハ (以下、ウエハE)

アブライドマテリアルズ社製Low-K材料膜を成膜した8インチシリコンウエハ。

#### <段差形状>

第3の研磨工程後のウエハP表面の $100\mu\text{m}$ 幅の孤立配線部において、前記項目<ディッシング量: d1>と同様にしてディッシング量d2 (nm)を測定した。そして、段差の進行量(段差進行量[nm] = d1[nm] - ディッシング量d2[nm])を算出した。ここで、d1は表2中の試験例2の結果より20nmである。この段差進行量が、0nm以上を優(◎)、-10nm以上0nm未満を良(○)、-20nm以上-10nm未満をやや不良(△)及び-20nm未満を不良(×)の4段階で評価した。

#### 【0114】

#### <洗浄性>

研磨が施された被研磨物(ウエハP、ウエハA及びウエハD)を純水が満たされた超音波洗浄槽(40kHz)に1分間浸した後に、洗浄剤SD3000(三菱化学(株)製)を添加した純水でスクラブ洗浄した。さらに、純水で流水洗浄した後、スピン乾燥した。洗浄後のウエハPについて、暗視野パターン付ウエハ欠陥検査装置(AITIII、ケーエ

ルエー・テンコール社製)によって、パーティクル値 ( $0.25\mu\text{m}$ 以上)のパーティクル個数をカウントした。また、洗浄後におけるウエハA及びウエハDについて、パターンなしウエハ表面異物検査装置 (SP1-TBI:ケーエルエー・テンコール社製)によって、パーティクル値 ( $0.25\mu\text{m}$ 以上)のパーティクル個数をカウントした。そして、パーティクル個数について、ウエハPが600以下、ウエハAが250以下、かつウエハDが100以下であるものを優 (◎)、及びウエハPが601以上1000以下、ウエハAが251以上500以下、かつウエハDが101以上200以下であるものを良 (○)とした。加えて、ウエハPが1000以上2000以下、ウエハAが501以上1000以下、かつウエハDが201以上400以下であるものをやや不良 (△)、及びウエハPが2001以上、ウエハAが1001以上、かつウエハDが401以上であるものを不良 (×)とする4段階で評価した。

**【0115】****<表面欠陥>**

前記項目<洗浄性>において、ウエハP、ウエハA及びウエハDでカウントされたパーティクルから100個を無作為に抽出し、そのパーティクルを分析した。次いで、100個のパーティクルのうち、表面欠陥に該当する個数をカウントし、その比率を算出した。そして、表面欠陥が5%未満を優 (◎)、5%以上10%未満を良 (○)、10%以上20%未満をやや不良 (△)及び20%以上を不良 (×)とする4段階で評価した。

**【0116】****<安定性>**

第2研磨用組成物の調製直後に、研磨条件を前記研磨条件3に変更した以外は前記第2の研磨工程の項目<研磨速度>と同様にしてウエハDに対する研磨速度を求めた。次いで、第2研磨用組成物を43℃の恒温槽にて保存し、調製後から1週間後、1ヶ月後及び2ヶ月後の第2研磨用組成物を用いて、前記と同様にしてウエハDに対する研磨速度を求めた。そして、安定性について、研磨速度が調製直後の90%まで低下するのが、2ヶ月以上の場合を優 (◎)、1ヶ月以上2ヶ月未満を良 (○)、1週間以上1ヶ月未満をやや不良 (△)及び1週間未満を不良 (×)の4段階で評価した。

**【0117】****<研磨速度>**

各例における調製直後の第2研磨用組成物を用いるとともに前記項目<安定性>と同様にして銅、タンタル、窒化タンタル、二酸化ケイ素及びLow-K材料に対する研磨速度を求めた。

**【0118】**

【表3】

	シリカ				成分(h)		成分(i)		PVA他			成分(l)	pH
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	分子量	含有量	含有量	
試験例 32	—	—	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 33	CS1	2	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 34	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 35	CS1	7	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 36	CS1	10	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 37	CS1	5	—	—	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 38	CS1	5	CS3	1	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 39	CS1	5	CS3	4	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 40	CS1	5	CS3	7	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 41	CS1	7	—	—	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 42	CS1	6	CS3	1	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 43	CS1	4	CS3	3	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 44	CS1	3	CS3	4	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 45	CS1	2	CS3	5	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 46	—	—	CS3	7	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 47	CS1	5	CS3	2	NA	0.005	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	5.5
試験例 48	CS1	5	CS3	2	NA	0.03	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	3.5
試験例 49	CS1	5	CS3	2	NA	0.1	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	1.8
試験例 50	CS1	5	CS3	2	NA	1.0	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	1.2
試験例 51	CS1	5	CS3	2	LA	0.08	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	4
試験例 52	CS1	5	CS3	2	Cit	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.6
試験例 53	CS1	5	CS3	2	Oxa	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.6
試験例 54	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.001	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 55	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.01	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 56	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.1	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 57	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.5	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 58	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	G	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 59	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	J	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 60	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.005	1	2.3
試験例 61	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.01	1	2.3
試験例 62	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.05	1	2.3
試験例 63	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.5	1	2.3
試験例 64	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	1万	0.1	1	2.3
試験例 65	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	2万	0.1	1	2.3
試験例 66	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	6万	0.1	1	2.3
試験例 67	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例 68	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	0	2.3
試験例 69	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	0.1	2.3
試験例 70	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	0.5	2.3
試験例 71	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	2	2.3
試験例 72	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	5	2.3
比較例 12	—	—	—	—	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例 13	FS1	5	FS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例 14	FS4	7	—	—	NA	0.06	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例 15	CS1	5	CS3	2	—	—	H	0.05	PVA	10万	0.1	1	6.7
比較例 16	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	—	—	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例 17	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	—	—	—	1	2.3
比較例 18	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA'	10万	0.1	1	2.3
比較例 19	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA'	10万	0.1	1	2.3
比較例 20	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA'	2万	0.1	1	2.3
比較例 21	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	PVA'	6万	0.1	1	2.3
比較例 22	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	A	—	0.1	1	2.3
比較例 23	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	B	—	0.1	1	2.3
比較例 24	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	C	—	0.1	1	2.3
比較例 25	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	D	—	0.1	1	2.3
比較例 26	CS1	5	CS3	2	NA	0.06	H	0.05	E	—	0.1	1	2.3

<シリカ>CS1:DN4が0.03 $\mu$ mのコロイダルシリカ、CS3:DN4が0.07

出証特2004-3109771

$\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ、FS1:  $D_{N4}$ が0.03  $\mu\text{m}$ のフュームドシリカ、FS3:  $D_{N4}$ が0.07  $\mu\text{m}$ のフュームドシリカ、FS4:  $D_{N4}$ が0.18  $\mu\text{m}$ のフュームドシリカ

<成分(h)>NA:硝酸、LA:乳酸、Cit:クエン酸、Oxa:シュウ酸

<成分(i)>G: 1-(2,3ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、H: 1-[N,N-ビス(ヒドロキシジメチル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、J: ベンゾトリアゾール

<PVA他>PVA:完全けん化型ポリビニルアルコール(けん化度:98モル%以上)、PVA':部分けん化型ポリビニルアルコール(けん化度:約88モル%)、A:ポリエチレングリコール、B:ポリアクリル酸、C:ラウリル硫酸アンモニウム、D:ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、E:ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム

<成分(l)>過酸化水素

【0119】

【表 4】

	段差形状	洗浄性	表面欠陥	安定性	研磨速度 (nm/分)				
					ウエハA	ウエハB	ウエハC	ウエハD	ウエハE
試験例 32	◎	◎	◎	◎	80	45	60	6	10
試験例 33	◎	◎	◎	◎	90	50	70	40	25
試験例 34	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例 35	◎	◎	◎	○	100	60	100	70	50
試験例 36	◎	◎	◎	○	120	80	130	90	70
試験例 37	○	◎	◎	◎	80	30	50	60	35
試験例 38	◎	◎	◎	◎	90	50	70	60	35
試験例 39	◎	◎	◎	○	100	80	120	70	45
試験例 40	◎	◎	◎	△	100	80	120	70	45
試験例 41	○	◎	◎	◎	100	35	55	70	50
試験例 42	◎	◎	◎	◎	100	50	70	65	40
試験例 43	◎	◎	◎	◎	100	60	100	55	35
試験例 44	◎	◎	◎	○	90	70	110	50	35
試験例 45	◎	◎	◎	○	90	70	110	40	30
試験例 46	◎	◎	◎	○	90	70	110	20	20
試験例 47	○	○	○	◎	100	10	15	60	35
試験例 48	○	○	◎	◎	100	30	45	60	35
試験例 49	◎	◎	○	◎	100	55	90	60	35
試験例 50	○	◎	△	◎	100	45	70	60	35
試験例 51	○	◎	◎	△	100	40	70	60	35
試験例 52	○	◎	◎	△	100	40	70	60	35
試験例 53	○	◎	◎	△	50	50	70	60	10
試験例 54	○	◎	◎	◎	130	65	110	60	35
試験例 55	○	◎	◎	◎	120	65	110	60	35
試験例 56	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例 57	◎	◎	◎	◎	90	55	90	60	35
試験例 58	○	◎	◎	◎	130	65	110	60	35
試験例 59	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例 60	○	◎	◎	◎	30	80	120	60	35
試験例 61	◎	◎	◎	◎	65	80	120	60	35
試験例 62	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例 63	○	◎	◎	◎	150	50	80	40	50
試験例 64	◎	◎	◎	◎	100	75	95	55	20
試験例 65	◎	◎	◎	◎	100	70	95	55	30
試験例 66	◎	◎	◎	◎	100	65	100	55	30
試験例 67	◎	◎	◎	◎	90	60	100	60	30
試験例 68	○	◎	◎	◎	25	40	20	50	35
試験例 69	○	◎	◎	◎	30	40	30	60	35
試験例 70	◎	◎	◎	◎	60	60	80	60	35
試験例 71	○	◎	◎	◎	120	55	80	50	30
試験例 72	○	◎	◎	◎	100	50	70	40	20
比較例 12	×	○	△	◎	10	5	5	0	0
比較例 13	×	○	△	△	100	60	100	120	50
比較例 14	×	○	△	△	100	60	100	120	50
比較例 15	×	◎	◎	○	10	20	30	30	15
比較例 16	×	◎	◎	◎	110	70	110	60	35
比較例 17	×	◎	◎	◎	30	70	110	60	10
比較例 18	×	○	△	×	85	25	45	10	45
比較例 19	×	○	△	×	90	25	45	10	45
比較例 20	×	○	△	×	90	20	40	7	45
比較例 21	×	○	△	×	90	20	40	5	40
比較例 22	×	×	×	×	5	5	5	5	5
比較例 23	△	◎	○	◎	50	60	100	50	10
比較例 24	△	◎	○	◎	50	40	80	40	10
比較例 25	△	◎	○	◎	50	50	70	60	10
比較例 26	△	◎	○	◎	60	50	90	50	10

表 4 に示すように、試験例 32～72 においては、段差形状について優れた評価となっ

た。試験例 54～57 に示すように、成分 (i) は、その含有量を 0.1 質量%以上、特に 0.1～0.5 質量%にすることにより、表面段差を特に抑制することができた。試験例 60～63 に示すように、成分 (j) は、その含有量を 0.05 質量%以上、特に 0.05～0.5 質量%にすることにより、銅含有金属に対する研磨速度を特に高めることができた。試験例 68～72 に示すように、成分 (l) は、その含有量を 2 質量%以上、特に 2～5 質量%にすることにより、銅含有金属に対する研磨速度を特に高めることができた。

#### 【実施例 2】

##### 【0120】

次に、実施例 2 において試験例及び比較例を挙げて、前記第 2 の実施形態をさらに具体的に説明する。

##### ＜第 2 の研磨工程＞

##### (試験例 73～105 及び比較例 27～42)

試験例 73 においては、成分 (A) としてのアラニン (0.01 質量%)、成分 (B) としての 1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール (0.01 質量%)、成分 (C) としてのコロイダルシリカ (0.5 質量%)、成分 (D) としてのヤシ油脂脂肪酸サルコシントリエタノールアミン (0.02 質量%) 及びポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン (0.015 質量%)、成分 (E) としての過硫酸アンモニウム (1 質量%) 及び成分 (F) の水を混合して第 1 研磨用組成物を調製した。ここで、コロイダルシリカは、N4 Plus Submicron Particle Sizer (Beckman Coulter, Inc. の製品名) で測定されが  $D_{N4}$  で  $0.05 \mu m$  であり、20 質量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅、クロム、亜鉛及びカルシウムの含有量の合計は 20 ppb 以下であった。

##### 【0121】

試験例 74～105 及び比較例 27～42 においては、各成分の種類又は含有量を表 5 又は表 6 に示すように変更した以外は、試験例 73 と同様にして第 1 研磨用組成物を調製した。そして、各第 1 研磨用組成物の pH を測定するとともに、実施例 1 の前記各項目について評価を行った。その結果を表 5 及び表 6 に示す。尚、表 5 及び表 6 において含有量 (質量%) を「量」で示し、含有量の記載が省略されている成分の含有量は試験例 73 と同じである。成分 (D) において、「+」の左側に位置する化合物の含有量は 0.02 質量%であるとともに「+」の右側に位置する化合物の含有量は 0.015 質量%である。さらに、試験例 99 においては、A1 の含有量を 0.035 質量%とした。

##### 【0122】

【表 5】

	成分 (A)		成分 (B)		成分 (C)	成分 (D)	成分 (E)	pH	研磨速度 (nm/分)	d1 (nm)	C	P
	種類	量	種類	量								
試験例 73	Ala	0.01	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	1000	100	○	△
試験例 74	Ala	0.5	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	800	60	○	△
試験例 75	Ala	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	600	20	○	△
試験例 76	Ala	1.5	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	400	20	○	△
試験例 77	Ala	2	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	200	15	△	△
試験例 78	Ala	1	G	0.001	CS2	A1+D	APS	9.5	800	100	○	△
試験例 79	Ala	1	G	0.005	CS2	A1+D	APS	9.5	700	70	○	△
試験例 80	Ala	1	G	0.02	CS2	A1+D	APS	9.5	300	15	△	△
試験例 81	Gly	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	800	50	○	△
試験例 82	Val	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	400	15	△	△
試験例 83	Ala	1	H	0.0001	CS2	A1+D	APS	9.5	800	100	○	△
試験例 84	Ala	1	H	0.0005	CS2	A1+D	APS	9.5	600	20	○	△
試験例 85	Ala	1	H	0.001	CS2	A1+D	APS	9.5	300	15	△	△
試験例 86	Ala	1	I	0.001	CS2	A1+D	APS	9.5	800	100	○	△
試験例 87	Ala	1	I	0.005	CS2	A1+D	APS	9.5	600	20	○	△
試験例 88	Ala	1	I	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	300	15	△	△
試験例 89	Gly	1	H	0.0005	CS2	A1+D	APS	9.5	800	50	○	△
試験例 90	Val	1	H	0.0005	CS2	A1+D	APS	9.5	400	15	△	△
試験例 91	Gly	1	I	0.005	CS2	A1+D	APS	9.5	800	50	○	△
試験例 92	Val	1	I	0.005	CS2	A1+D	APS	9.5	400	15	△	△
試験例 93	Ala	1	G	0.01	CS2	A2+D	APS	9.5	600	20	○	△
試験例 94	Ala	1	G	0.01	CS2	A3+D	APS	9.5	600	20	○	△
試験例 95	Ala	1	G	0.01	CS2	B1+D	APS	9.5	400	40	○	○
試験例 96	Ala	1	G	0.01	CS2	B2+D	APS	9.5	800	100	◎	△
試験例 97	Ala	1	G	0.01	CS2	C1+D	APS	9.5	800	100	○	△
試験例 98	Ala	1	G	0.01	CS2	C2+D	APS	9.5	800	100	○	△
試験例 99	Ala	1	G	0.01	CS2	A1	APS	9.5	450	20	○	△
試験例 100	Ala	1	G	0.01	CS2	A1+E	APS	9.5	700	50	○	△
試験例 101	Ala	1	G	0.01	CS2	B2+E	APS	9.5	800	100	◎	△
試験例 102	Ala	1	G	0.01	CS1	A1+D	APS	9.5	550	15	△	△
試験例 103	Ala	1	G	0.01	CS3	A1+D	APS	9.5	650	50	△	△
試験例 104	Ala	1	G	0.01	FS3	A1+D	APS	9.5	600	45	○	△
試験例 105	Ala	1	G	0.01	CS2	A1+D	HPO	9.5	300	100	○	○

【0 1 2 3】

【表 6】

	研磨促進剤		防食剤		成分 (C)	成分 (D)	成分 (E)	pH	研磨速度 (nm/分)	d1 (nm)	G	P
	種類	量	種類	量								
比較例 27	—	—	—	—	CS2	A1+D	APS	9.5	100	—	×	△
比較例 28	—	—	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	300	200	○	△
比較例 29	—	—	J	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	10	—	×	△
比較例 30	Ala	1	—	—	CS2	A1+D	APS	9.5	900	450	◎	△
比較例 31	Gly	1	—	—	CS2	A1+D	APS	9.5	1100	450	◎	△
比較例 32	Ala	1	J	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	10	—	×	△
比較例 33	Gly	1	J	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	20	—	×	△
比較例 34	Ala	1	G	0.01	CS2	—	APS	9.5	1000	250	○	△
比較例 35	Gly	1	J	0.01	CS2	—	APS	9.5	1200	300	○	△
比較例 36	Ala	1	G	0.01	—	A1+D	APS	9.5	40	—	×	△
比較例 37	Ala	1	G	0.01	CS2	A1+D	—	9.5	20	—	×	◎
比較例 38	Cit	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	900	120	○	△
比較例 39	LA	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	90	150	○	△
比較例 40	Oxa	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	400	120	○	△
比較例 41	NA	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	100	150	○	△
比較例 42	SA	1	G	0.01	CS2	A1+D	APS	9.5	120	150	○	△

<成分 (A) 及び研磨促進剤> Ala: アラニン、Gly: グリシン、Val: バリン、Cit: クエン酸、LA: 乳酸、Oxa: シュウ酸、NA: 硝酸、SA: 硫酸

<成分 (B) 及び防食剤> G: 1- (2, 3ジヒドロキシプロピル) ベンゾトリアゾール、H: 1- [N, N-ビス (ヒドロキシジメチル) アミノメチル] -ベンゾトリアゾール、I: 1- (1, 2-ジカルボキシエチル) ベンゾトリアゾール、J: ベンゾトリアゾール

<成分 (C)> CS1:  $D_{N4}$ が0.03  $\mu$ mのコロイダルシリカ、CS2:  $D_{N4}$ が0.05  $\mu$ mのコロイダルシリカ、CS3:  $D_{N4}$ が0.07  $\mu$ mのコロイダルシリカ、FS3:  $D_{N4}$ が0.07  $\mu$ mのフュームドシリカ

<成分 (D)> A1: ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、A2: ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、A3: ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、B1: ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、B2: ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、C1: ポリオキシエチレンアルキル (12~14) スルホコハク酸二ナトリウム、C2: スルホコハク酸塩、D: ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、E: ジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテル

<成分 (E)> APS: 過硫酸アンモニウム、HPO: 過酸化水素

表5に示すように、試験例73~105においては、ディッシング量d1を低減するとともに、銅含有金属に対する研磨速度を高めることができた。試験例73~77に示すように、成分 (A) は、その含有量を0.5質量%以上、特に0.5~1.5質量%にすることにより、研磨速度を維持しつつディッシング量d1を特に低減することができた。一方、試験例78~80に示すように、成分 (B) は、その含有量を0.005質量%以上、特に0.005~0.02質量%にすることにより、研磨速度を維持しつつディッシング量d1を特に低減することができた。

#### 【0124】

##### <第3の研磨工程>

ウエハPに、試験例2の第1研磨用組成物を試験例75の第1研磨用組成物に変更した以外は前記実施例1の第3の研磨工程と同様にして第1研磨工程及び第2の研磨工程を施した。ここで、試験例75の第1研磨用組成物を用いたときのd1は20nmであった。そして、試験例32~72及び比較例12~26と同一の組成からなる各第2研磨用組成物について実施例1の前記研磨性能評価をそれぞれ行ったところ、その結果は表4に示す

結果と同じであった。

【0125】

尚、前記各実施形態において、第1及び第2の研磨工程を、第1の研磨用組成物を用いてそれぞれ行ってもよい。このとき、第1及び第2の研磨工程を一つの研磨工程として連続して行ってもよい。

【0126】

さらに、前記実施形態より把握できる技術的思想について以下に記載する。

(1) 半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程とを備え、

第2の研磨工程に下記(a)～(f)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第3の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いる研磨方法。この構成によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

(第1研磨用組成物)

(a)：前記一般式(1)～(7)のいずれか一つで示される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含む界面活性剤

(b)：酸化ケイ素

(c)：カルボン酸

(d)：防食剤

(e)：酸化剤

(f)：水

(第2研磨用組成物)

(g)：コロイダルシリカ

(h)：酸

(i)：防食剤

(j)：完全けん化型ポリビニルアルコール

(k)：水

【0127】

(2) 半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第一の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第二の研磨工程とを備え、

第一の研磨工程に下記(a)～(f)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第二の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いる研磨方法。この構成によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

(第1研磨用組成物)

(a)：前記一般式(1)～(7)のいずれか一つで示される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含む界面活性剤

(b)：酸化ケイ素

(c)：カルボン酸

(d)：防食剤

(e)：酸化剤

(f)：水

(第2研磨用組成物)

(g)：コロイダルシリカ

(h)：酸

(i)：防食剤

(j)：完全けん化型ポリビニルアルコール

(k)：水

【0128】

(3) 半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程とを備え、

第2の研磨工程に下記(A)～(F)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第3の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いる研磨方法。この構成によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

(第1研磨用組成物)

- (A) :  $\alpha$ -アミノ酸
- (B) : 前記一般式(8)で示されるベンゾトリアゾール誘導体
- (C) : 酸化ケイ素
- (D) : 界面活性剤
- (E) : 酸化剤
- (F) : 水

(第2研磨用組成物)

- (g) : コロイダルシリカ
- (h) : 酸
- (i) : 防食剤
- (j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (k) : 水

【0129】

(4) 半導体基板の研磨方法であって、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第一の研磨工程と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第二の研磨工程とを備え、

第一の研磨工程に下記(A)～(F)の各成分を含有する第1研磨用組成物を用いるとともに、第二の研磨工程に下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物を用いる研磨方法。この構成によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

(第1研磨用組成物)

- (A) :  $\alpha$ -アミノ酸
- (B) : 前記一般式(8)で示されるベンゾトリアゾール誘導体
- (C) : 酸化ケイ素
- (D) : 界面活性剤
- (E) : 酸化剤
- (F) : 水

(第2研磨用組成物)

- (g) : コロイダルシリカ
- (h) : 酸
- (i) : 防食剤
- (j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (k) : 水

【0130】

(5) 半導体基板のバリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程及びバリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程、又は前記第2の研磨工程に用いられ、下記(a)～(f)の各成分を含有する第1研磨用組成物と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程に用いられ、下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物とからなる研磨用組成物。この構成によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

(第1研磨用組成物)

- (a) : 前記一般式(1)～(7)のいずれか一つで示される化合物及びその塩から選

ばれる少なくとも一種を含む界面活性剤

- (b) : 酸化ケイ素
- (c) : カルボン酸
- (d) : 防食剤
- (e) : 酸化剤
- (f) : 水

(第2研磨用組成物)

- (g) : コロイダルシリカ
- (h) : 酸
- (i) : 防食剤
- (j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (k) : 水

【0131】

(6) 半導体基板のバリア膜が露出する前に研磨を終了するように導体膜を研磨する第1の研磨工程及びバリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程、又は前記第2の研磨工程に用いられ、下記(A)～(F)の各成分を含有する第1研磨用組成物と、絶縁膜が露出するまでバリア膜を研磨する第3の研磨工程に用いられ、下記(g)～(k)の各成分を含有する第2研磨用組成物とからなる研磨用組成物。この構成によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

(第1研磨用組成物)

- (A) :  $\alpha$ -アミノ酸
- (B) : 前記一般式(8)で示されるベンゾトリアゾール誘導体
- (C) : 酸化ケイ素
- (D) : 界面活性剤
- (E) : 酸化剤
- (F) : 水

(第2研磨用組成物)

- (g) : コロイダルシリカ
- (h) : 酸
- (i) : 防食剤
- (j) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (k) : 水

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】 (a)～(d)は第1の実施形態の研磨方法を模式的に示す部分拡大端面図。

【図2】 (a)は第2の研磨工程後のディッシングを模式的に示す部分拡大端面図、(b)は第2の研磨工程後のエロージョンを模式的に示す部分拡大端面図。

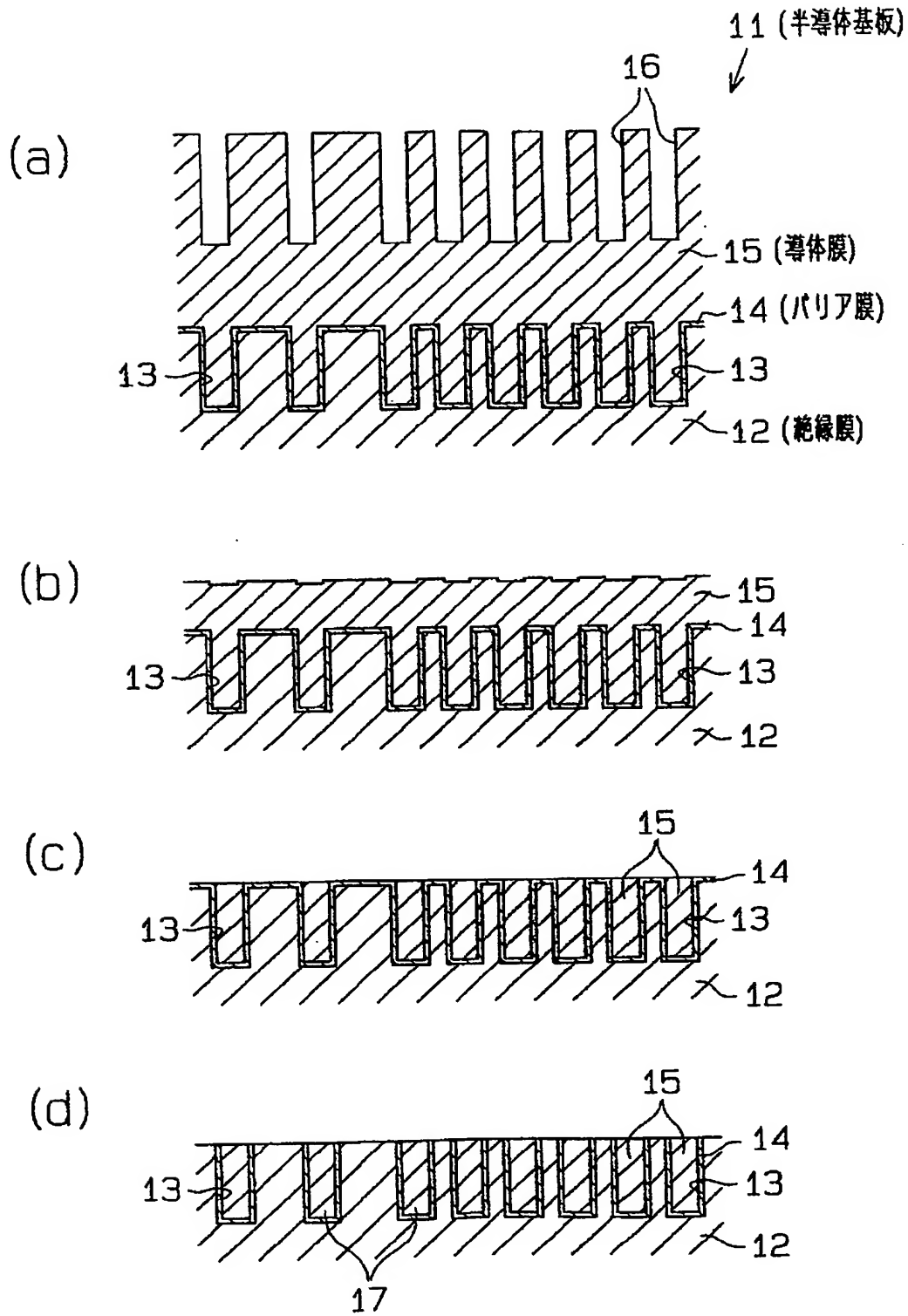
【図3】 (a)は第3の研磨工程後のディッシングを模式的に示す部分拡大端面図、(b)は第3の研磨工程後のエロージョンを模式的に示す部分拡大端面図。

【符号の説明】

【0133】

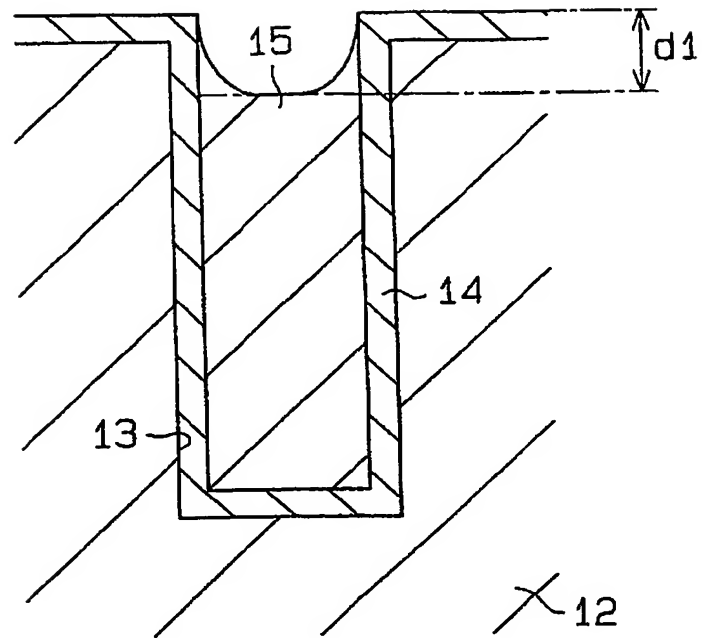
11…半導体基板、12…絶縁膜、14…バリア膜、15…導体膜。

【書類名】 図面  
【図 1】

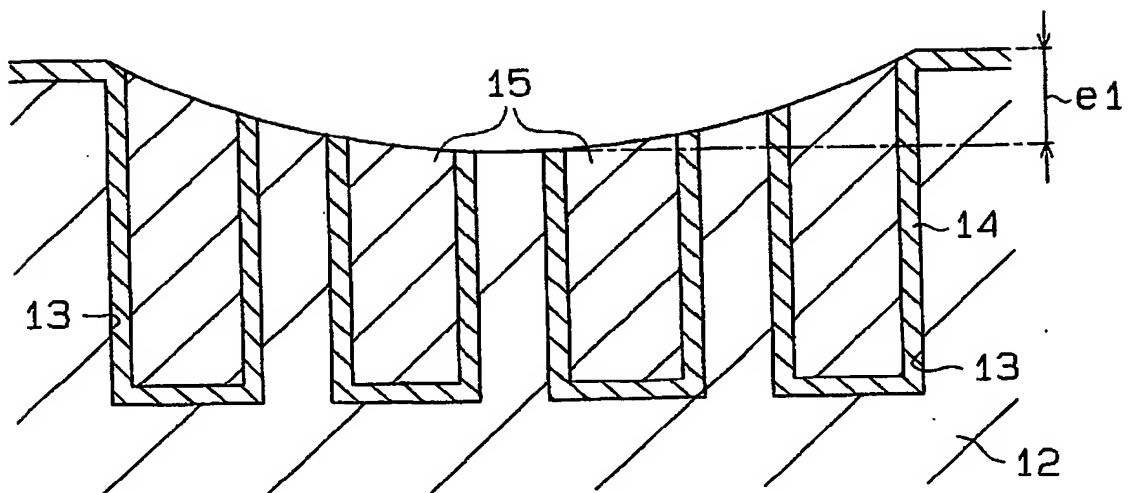


【図 2】

(a)

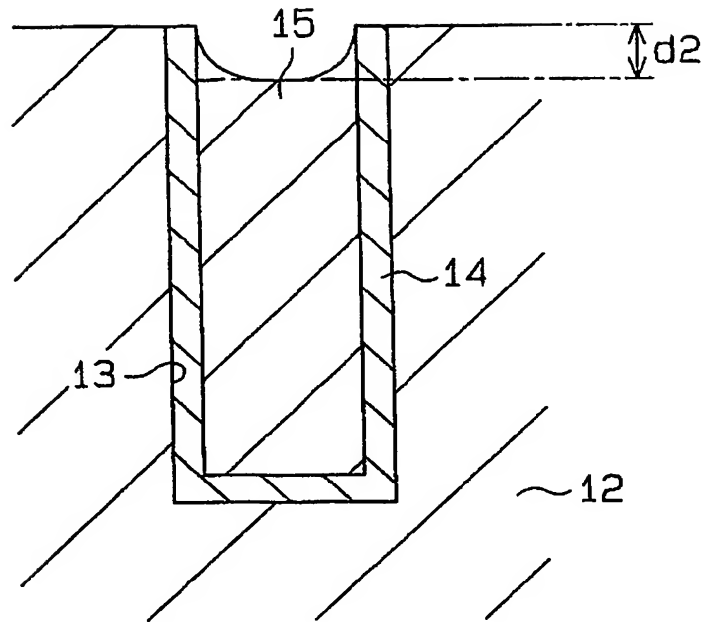


(b)

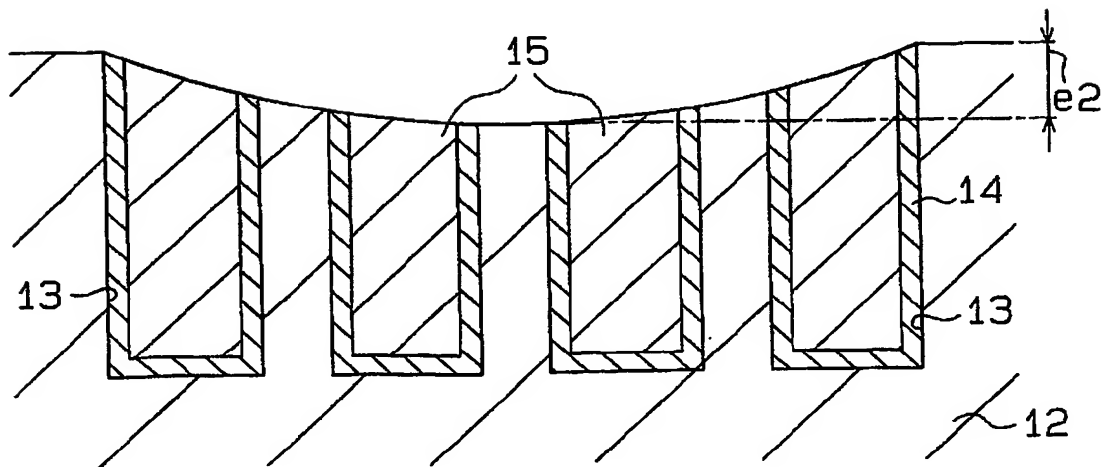


【図 3】

(a)



(b)



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる研磨方法を提供する。

【解決手段】 研磨方法は、導体膜の一部を研磨する第1の研磨工程と、バリア膜が露出するまで導体膜を研磨する第2の研磨工程と、バリア膜を研磨する第3の研磨工程とを備えている。第2の研磨工程、又は第1及び第2の研磨工程には、(a)界面活性剤、(b)酸化ケイ素、(c)カルボン酸、(d)防食剤、(e)酸化剤及び(f)水を含有する第1研磨用組成物が用いられる。又は(A)  $\alpha$ -アミノ酸、(B)ベンゾトリアゾール誘導体、(C)酸化ケイ素、(D)界面活性剤、(E)酸化剤及び(F)水を含有する第1研磨用組成物が用いられる。一方、第3の研磨工程には、(g)コロイダルシリカ、(h)酸、(i)防食剤、(j)完全けん化型ポリビニルアルコール及び(k)水を含有する第2研磨用組成物が用いられる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 8 5 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 6 7 0 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 1 0 月 3 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1

氏 名

株式会社フジミインコーポレーテッド